

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**“MATERIALES CERÁMICOS FUNCIONALIZADOS PARA SISTEMAS DE
ENERGÍAS RENOVABLES”**

POR

IVÁN EDUARDO CASTAÑEDA REYNA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

SEPTIEMBRE, 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**“MATERIALES CERÁMICOS FUNCIONALIZADOS PARA SISTEMAS DE
ENERGÍAS RENOVABLES”**

POR

IVÁN EDUARDO CASTAÑEDA REYNA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

SEPTIEMBRE, 2015

TESIS DE MAESTRÍA

**Materiales cerámicos funcionalizados para sistemas de energías
renovables**

Dr. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ

Director de Tesis

Dra. LETICIA MYRIAM TORRES GUERRA

Co-Director de Tesis

Dr. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO

Subdirector de Estudios de Posgrado



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL, U.A.N.L.
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

Por este medio le comunico que el estudiante Ing. Iván Eduardo Castañeda Reyna pasante de la maestría en ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental, ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis denominado "Materiales cerámicos funcionalizados para sistemas de energías renovables", por lo que no tengo inconveniente en solicitarle amablemente gire las instrucciones para dar paso a los trámites correspondientes y atender la solicitud del Examen de Grado del Ing. Castañeda Reyna para cumplir con los requisitos que exige el reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me despido quedando a sus órdenes.

ATENTAMENTE

Ciudad Universitaria 07 de Agosto del 2015.

Dr. Isaías Juárez Ramírez

Director de tesis



*"Educación de clase mundial,
un compromiso social"*

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455
tel: 8442 4200 Fax: 8442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>

11 de agosto del 2015

DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL, UANL.
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

En atención a su oficio en el que me informa que fui designada como evaluadora de la Tesis titulado "Materiales cerámicos funcionalizados para sistemas de energías renovables", que pertenece al estudiante Ing. Iván Eduardo Castañeda Reyna, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que he leído y evaluado la calidad de la tesis, y mi dictamen es que el documento cumple con los requisitos para ser APROBADO.

Sin otro particular, le reitero mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE



Dra. Leticia Myriam Torres Guerra

Evaluadora



*"Educación de clase mundial,
en compromiso social"*

Avda. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>

Estimado Dr. Juárez Alvarado:

En atención a su oficio donde se me informa que fui asignada como evaluadora de la tesis "Materiales cerámicos funcionalizados para sistemas de energías renovables", que presenta el Ing. Iván Eduardo Castañeda Reyna, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que he leído y evaluado la calidad de la tesis, y mi dictamen es que el documento cumple con los requisitos de un trabajo de este nivel para ser APROBADO.

Sin otro particular, me reitero a sus apreciables órdenes y le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

Dra. Margarita Sánchez Domínguez
Investigador Titular B
CIMAV UNIDAD MONTERREY
Evaluadora

RESUMEN

Iván Eduardo Castañeda Reyna Fecha de Graduación: Septiembre, 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: MATERIALES CERÁMICOS FUNCIONALIZADOS PARA SISTEMAS DE ENERGÍAS RENOVABLES

Número de páginas: 115

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias, con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Propósito y Método del Estudio: Los mezcla de los compuestos SiC-TiO₂ como fotocatalizadores han sido estudiados recientemente para la degradación de compuestos orgánicos y producción de hidrógeno bajo luz ultravioleta, donde se ha logrado una mejora en las propiedades fotocatalíticas del TiO₂, cuando se encuentra soportado sobre SiC. Sin embargo, la mayoría de los estudios han sido realizados en materiales en forma de polvo. En este trabajo de tesis se buscó aprovechar la sinergia que se presenta en la mezcla SiC-TiO₂, depositándolos en películas para evaluar su comportamiento en la producción de hidrógeno en una solución de agua pura. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo consistió en llevar a cabo la depositación de películas con diferentes configuraciones de SiC y TiO₂ sobre el sustrato vítreo no conductor y conductor

(ITO) mediante el uso de un magnetrón RF para la técnica de Sputtering, ambos a temperatura ambiente, con una potencia de 300 W y tratadas térmicamente a 450°C, para así crear películas sobrepuestas con cristalinidad. Las películas depositadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrofotometría de UV-Vis, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y cronoamperometría. La producción de hidrógeno se evaluó para los materiales depositados en forma de película bajo luz UV, mediante cromatografía de gases y de manera analítica en los sistemas fotocatalítico y fotoelectroquímico, respectivamente. De igual manera, se probaron los materiales en polvo preparados por molienda mecánica como materiales de comparación.

Contribuciones y Conclusiones: Se determinó que la tasa de depósito y crecimiento de la película de SiC, es de 4 mg/h y 0.25 nm/s, respectivamente, mientras que la tasa de depósito y crecimiento de la película del TiO₂ fue de 1.5 mg/h y 0.18 nm/s, en un substrato de vidrio por Sputtering, mediante la implementación de un magnetrón RF. Se obtuvo una energía de banda prohibida para las películas de SiC y TiO₂ fue 3.2 y 3.3 eV respectivamente. En los materiales obtenidos por molienda mecánica, los valores de E_g oscilan en un rango entre 3.0 y 3.2 eV. Esto indica que todos los materiales preparados serán activados bajo luz UV. Se determinó que la estructura de bandas para las películas se determinó a través de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) donde en el SiC se obtuvo que la banda de conducción o PBP es de -1.0 eV y la del TiO₂ es de -0.5 eV, y las bandas de valencia para el

SiC y el TiO_2 son de 2.2 y 2.8 eV respectivamente. En el caso de los materiales en forma de polvo, se obtuvieron resultados similares de potenciales variando los potenciales de las bandas de valencia que son para el SiC de 2.1 eV y para el TiO_2 de 2.7 eV. Se determinó que los materiales de configuración SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC, en forma de polvo y película, mostraron una importante actividad en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica bajo luz UV. Encontrando que el SiC se funcionaliza por la adición del TiO_2 , y se estableció una relación sinérgica en su actividad, logrando alcanzar valores para las películas de $2419 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ por fotocátalisis y de $76000 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ por fotoelectroquímica, para el SiC- TiO_2 (80-20), y de $230 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ vía fotocátalisis y de $2000 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ vía fotoelectroquímica para el TiO_2 -SiC (80-20). Mientras que en el caso de los materiales en polvo se obtuvieron valores de $3300 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ por fotocátalisis y de $68000 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ por fotoelectroquímica, para el SiC- TiO_2 (80-20), y de $791 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ vía fotocátalisis y de $32000 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ vía fotoelectroquímica para el TiO_2 -SiC (80-20). En particular, se concluye que la configuración SiC- TiO_2 es la más favorable para resaltar dicha sinergia, y que ésta se encuentra presente tanto en las películas como en los materiales en polvo.

Dr. Isaías Juárez Ramírez

Director de la Tesis

Dra. Leticia Myriam Torres Guerra

Co-Director de la Tesis

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, que estuvo a mi lado de manera incondicional apoyándome en cada uno de mis logros.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, por brindarme la oportunidad de continuar mi desarrollo profesional al realizar esta Maestría en el Instituto de Ingeniería Civil de la FIC, así como la oportunidad de utilizar la infraestructura necesaria para la obtención de este grado.

A mi asesor de tesis el Dr. Isaías Juárez Ramírez, por todo el apoyo brindado a lo largo de este proyecto, por darme las herramientas necesarias para mi desarrollo como profesionista y por confiar en mí en todo momento desde que fui su alumno de servicio social.

A la Dra. Leticia Myriam Torres Guerra, por brindarme su ejemplo y pasión por la ciencia con trabajo arduo, y motivarnos a mejorar cada vez más como profesionistas. Asimismo, por sus importantes comentarios y contribuciones durante la revisión de esta tesis.

Al Dr. Christian Gómez Solís y el Dr. Juan Carlos Ballesteros, por todo su apoyo, sus comentarios y sugerencias que impulsaron este trabajo para su finalización. También agradezco a la Dra. Elvira Zarazúa Morín y el Dr. Daniel

Sánchez, por compartir conmigo su experiencia y sus conocimientos en fotocátalisis.

A la Dra. Margarita Sánchez Domínguez y a la MC. Maira Moreno Trejo del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), por su apoyo en la caracterización de los materiales por FE-SEM. Asimismo, por sus importantes comentarios y sugerencias durante la revisión de esta tesis

Al personal del Departamento de Ecomateriales y Energía: Magda Hernández, Alí Margot Huerta Flores, Yazmín García y Claudia Compeán, por todo el apoyo brindado a lo largo de mi estancia. También a todos los compañeros y los amigos que conocí durante el desarrollo experimental de este trabajo en la maestría; cada uno con sus comentarios y aportaciones enriquecieron mi trabajo de tesis.

Al CONACYT por la beca otorgada a mi persona, con número de becario: 361685, así como por el apoyo financiero otorgado a mi asesor a través de los proyecto FOINS 75/2012, CB-168730 y PAICYT-UANL2012.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 Energías alternativas	1
1.2 Energías renovables: hidrógeno	4
1.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno	6
1.4 Producción fotoelectroquímica de hidrógeno	8
1.5 Materiales cerámicos semiconductores	9
1.6 Materiales de SiC y TiO ₂ : uso en procesos fotoinducidos	11
1.7 Empleo de compositos de SiC-TiO ₂ en procesos fotoinducidos	13
1.8 Depositación de películas de SiC y TiO ₂	17
1.9 Hipótesis	19
1.10 Objetivo general	20
1.11 Objetivos particulares	20
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
2.1 Síntesis de los compuestos de SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC	23
2.1.1 Depósito de películas por Sputtering	23
2.1.2 Molienda mecánica de alta energía	28
2.2 Caracterización	30
2.2.1 Difracción de rayos (DRX)	30
2.2.2 Espectrofotometría de UV-Vis	31
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	31
2.2.3.1 Determinación del espesor de películas	32

2.2.4 Determinación de la estructura de bandas y comportamiento del material mediante pruebas fotoelectroquímicas.....	32
2.3 Generación de hidrógeno mediante procesos fotoinducidos	33
2.3.1 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol	33
2.3.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno (H_2)	34
2.3.3 Producción fotoelectroquímica de hidrógeno (H_2)	35
3 RESULTADOS	37
3.1 Preparación de películas de SiC y TiO_2 por el método de Sputtering	37
3.2 Depósito de películas de SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC.....	39
3.2.1 Crecimiento y espesor de películas de SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC	40
3.3 Análisis químico elemental por EDS de las películas de SiC y TiO_2	42
3.4 Propiedades ópticas del SiC y TiO_2	43
3.4.1 Propiedades ópticas de las películas de SiC y TiO_2	43
3.4.2 Propiedades ópticas de SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC en polvo	46
3.5 Determinación de la energía de banda prohibida de películas SiC y TiO_2	47
3.5.1 Determinación de la energía de banda prohibida del SiC- TiO_2 y TiO_2 - SiC en polvo	50
3.6 Caracterización de las películas de SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC por Difracción de rayos x	51
3.6.1 Caracterización de los materiales SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC, obtenidos mediante molienda mecánica por Difracción de rayos x	53
3.7 Micrografía de las películas de SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC	55

3.7.1 Micrografía de los materiales SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC, obtenidos mediante molienda mecánica	57
3.8 Determinación de propiedades eléctricas.....	59
3.8.1 Propiedades eléctricas de las películas SiC y TiO ₂	59
3.8.2 Propiedades eléctricas de los materiales en polvo SiC y TiO ₂	64
3.9 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol	66
3.9.1 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol empleando películas de SiC-TiO ₂ bajo luz UV	66
3.9.2 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol empleando películas de TiO ₂ -SiC bajo luz UV	70
3.9.3 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol bajo luz UV, empleando los materiales SiC-TiO ₂ en forma de polvo	72
3.9.4 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol bajo luz UV, empleando los materiales TiO ₂ -SiC en forma de polvo	74
3.10 Producción de hidrógeno vía fotocatalítica	77
3.10.1 Generación de hidrógeno bajo luz UV empleando como fotocatalizadores los compuestos de SiC-TiO ₂ en forma de película por Sputtering	77
3.10.2 Generación de hidrógeno bajo luz UV empleando como fotocatalizadores los compuestos de TiO ₂ -SiC en forma de película por Sputtering	79
3.10.3 Estabilidad química de las películas de SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.....	81

3.11 Generación de hidrógeno bajo luz UV empleando como fotocatalizadores los compuestos de SiC-TiO ₂ en forma de polvos por molienda mecánica	86
3.11.1 Generación de hidrógeno bajo luz UV empleando como fotocatalizadores los compuestos de TiO ₂ -SiC en forma de polvos por molienda mecánica	88
3.12 Producción de hidrógeno vía fotoelectroquímica	91
3.12.1 Generación de hidrógeno vía fotoelectroquímica por la utilización de películas de SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC bajo luz UV	91
3.12.2 Producción fotoelectroquímica de hidrógeno bajo luz UV mediante la utilización de los materiales SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC en forma de polvos	93
3.13 Aportaciones para sistemas de energías renovables mediante el empleo de materiales cerámicos funcionalizados (SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC): producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica.....	95
4 CONCLUSIONES	100
5 RECOMENDACIONES	105
6 REFERENCIAS	106
7 APENDICE A	113
8 APENDICE B	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula de agua vía fotocatalisis	6
Figura 2. Esquema del rompimiento de la molécula de agua usando un material semiconductor.....	7
Figura 3. Producción fotoelectroquímica de hidrógeno.....	8
Figura 4. Relación de potenciales de oxidación-reducción del agua con el ancho de banda prohibida en algunos semiconductores	10
Figura 5. Estructura de bandas de SiC y TiO ₂ a pH 7 en función del electrodo normal de hidrógeno	13
Figura 6. Diagrama de la transferencia de carga del SiC-TiO ₂	15
Figura 7. Diagrama de la transferencia de electrones del compuesto de SiC-TiO ₂ con la implementación de co-catalizadores	16
Figura 8. Sustratos porosos de Esponja de SiC recubierto de TiO ₂	18
Figura 9. Descripción gráfica de la estructura de las películas realizadas por Sputtering. (a) SiC-TiO ₂ y (b) TiO ₂ -SiC.....	23
Figura 10. Micrografía de espesor de película M1 SiC-TiO ₂ 80-20.....	40
Figura 11. Modelo para la predicción de espesores para los compuestos SiC y TiO ₂	41
Figura 12. Curva de absorbancia del SiC	44
Figura 13. Curva de absorbancia del TiO ₂	44
Figura 14. Transmitancia de películas de SiC y TiO ₂	45

Figura 15. Curva de absorbancia de los materiales SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC en polvo	46
Figura 16. Determinación de energía de ancho de banda prohibida del SiC.....	48
Figura 17. Determinación de energía de ancho de banda prohibida del TiO ₂	49
Figura 18. Difractorgrama del compuesto SiC-TiO ₂ sin tratamiento térmico	52
Figura 19. Difractorgrama del compuesto SiC-TiO ₂ con tratamiento térmico.....	53
Figura 20. Difractorgrama del compuesto SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC, obtenidos mediante molienda mecánica.....	54
Figura 21. Micrografía de sustrato vítreo.....	55
Figura 22. Micrografía de la superficie (a) y transversal (b) de la película de TiO ₂ sobre sustrato vítreo	56
Figura 23. Micrografía de los compuestos SiC-TiO ₂ 80-20 M1 a 300 RPM (a y b) y TiO ₂ -SiC 80-20 M5 a 300 RPM (c y d) en forma de polvos	57
Figura 24 Micrografía de M4 a 450 RPM SiC-TiO ₂ 90-10 antes (a), y después de molienda (b)	58
Figura 25. Diagrama de estructura de bandas para la determinación de reacción de fotocátalisis	61
Figura 26. Fotocorriente generada por el TiO ₂ en forma de película.....	62
Figura 27. Fotocorriente generada por el SiC en forma de película	63
Figura 28. Fotocorriente generada por el SiC-TiO ₂ en forma de película.....	64
Figura 29. Prueba de fotólisis de la reducción de p-Nitrofenol con Na ₂ SO ₃	67
Figura 30. Reacción fotocatalítica de la película SiC-TiO ₂ 80-20.....	68
Figura 31. Análisis de FT-IR de la reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol.....	69

Figura 32. Reacción fotocatalítica de la película $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ 90-10.....	71
Figura 33. Reacción fotocatalítica de los materiales de polvo, SiC-TiO_2 80-20 obtenidos en molienda mecánica de alta energía	73
Figura 34. Reacción fotocatalítica de los materiales de polvo, $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ 90-10 obtenidos en molienda mecánica de alta energía	75
Figura 35. Esquema de la reducción de p-Nitrofenol a p-Aminofenol bajo luz UV, utilizando las películas SiC-TiO_2 como fotocatalizador	76
Figura 36. Gráfico representativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante el uso de películas SiC-TiO_2	78
Figura 37. Gráfico representativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante el uso de películas $\text{TiO}_2\text{-SiC}$	80
Figura 38. Gráfico representativo de la reutilización de las películas SiC-TiO_2 90-10 en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.....	82
Figura 39. Gráfico representativo de la reutilización de las películas SiC-TiO_2 80-20 en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.....	83
Figura 40. Gráfico representativo de la reutilización de las películas $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ 90-10 en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.....	84
Figura 41. Gráfico representativo de la reutilización de las películas $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ 80-20 en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.....	85
Figura 42. Producción fotocatalítica de hidrógeno por parte de los materiales en polvo SiC-TiO_2	87
Figura 43. Gráfico representativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno por parte de los materiales en polvo $\text{TiO}_2\text{-SiC}$	89

Figura 44. Producción de hidrógeno vía fotoelectroquímica utilizando las películas.....	92
Figura 45. Producción de hidrógeno vía fotoelectroquímica por materiales en polvo: SiC, TiO ₂ , SiC-TiO ₂ y TiO ₂ -SiC	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tabla comparativa de algunos sistemas de energías alternas	4
Tabla 2. Parámetros de depósito de películas por medio de Sputtering	25
Tabla 3. Experimentos para determinar la tasa de depósito de películas	26
Tabla 4. Experimentos para determinar la tasa de crecimiento de películas	27
Tabla 5. Distribución de mezcla de compuestos propuesta para películas	28
Tabla 6. Parámetros en la preparación de los materiales por molienda mecánica	29
Tabla 7. Distribución de mezcla de compuestos propuesta para polvos	30
Tabla 8. Resultados de tasa de depósito (mg h^{-1}) de películas	38
Tabla 9. Depósito en peso (mg) las películas de SiC y TiO_2 por Sputtering	38
Tabla 10. Distribución de las películas SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC distribuidos por porcentaje en peso	39
Tabla 11. Distribución elemental del sustrato y películas SiC y TiO_2	42
Tabla 12. Energía de banda prohibida de materiales en polvo	50
Tabla 13. Propiedades eléctricas de los materiales depositados por Sputtering	60
Tabla 14. Relación de p-Aminofenol, p-Nitrofenol y p-Fenolato producto de la reacción fotocatalítica utilizando las películas de SiC- TiO_2	69
Tabla 15. Relación de p-Aminofenol, p-Nitrofenol y p-Fenolato producto de la reacción fotocatalítica utilizando las películas de TiO_2 -SiC	72
Tabla 16. Relación de p-Aminofenol, p-Nitrofenol y p-Fenolato producto de la reacción fotocatalítica utilizando los materiales SiC- TiO_2 en forma de polvo	74

Tabla 17. Relación de p-Aminofenol, p-Nitrofenol y p-Fenolato producto de la reacción fotocatalítica utilizando los materiales SiC-TiO ₂ . en forma de polvo ...	75
Tabla 18. Tabla comparativa de la producción de hidrógeno después de 3 horas de reacción bajo luz UV utilizando como fotocatalizadores películas preparadas de SiC y TiO ₂	81
Tabla 19. Producción de hidrógeno empleando los materiales en polvo de SiC-TiO ₂ como fotocatalizadores.....	88
Tabla 20. Producción de hidrógeno empleando los materiales en polvo de TiO ₂ -SiC como fotocatalizadores	90
Tabla 21. Concentrado de la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica, empleando los materiales en forma de polvo y películas	96
Tabla 22. Tabla comparativa de la producción de hidrógeno por materiales en polvo y película con lo obtenido de otros autores	99

1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Energías alternativas

Hoy en día, los combustibles fósiles siguen siendo aún la principal fuente para satisfacer la producción mundial de energía. Por lo que, durante las últimas décadas la utilización sin medida de esta fuente de energía no renovable, ha generado un serio problema de contaminación. Además, ha comenzado a provocar un periodo de crisis, debido a la falta de reservas en los depósitos mundiales, lo que incrementa el costo considerablemente en el suministro de energía que depende de estos combustibles. Por otro lado, las emisiones de gases, que se generan por la quema de estos combustibles, han incrementado en gran medida la presencia de compuestos como el dióxido de carbono (CO_2), óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x) en la atmósfera, cuyo efecto de gas invernadero causa una fuerte y constante riesgo en la salud de los seres vivos, y alteraciones al equilibrio ecológico [1,2].

Por lo anterior, es de vital importancia proponer el uso de sistemas energéticos alternos que cuenten con la característica de ser regenerados naturalmente y que sean amigables con el medio ambiente. Estos son conocidos como sistemas de energías renovables y se encuentran actualmente en una etapa de desarrollo. Por lo que, se piensa que en el futuro cercano constituirán una parte fundamental del abastecimiento de la energía mundial al ser considerados como una alternativa viable y limpia en los próximos años [3].

Dentro de los sistemas de energías renovables, se pueden mencionar la energía fotovoltaica, la geotérmica, la hidroeléctrica, la eólica, los biocombustibles y el hidrógeno, entre otros. La energía fotovoltaica es considerada como la más abundante y simple, ya que aprovecha la radiación solar para convertirla en energía eléctrica a través del uso de paneles solares. Sin embargo, su eficiencia de conversión es muy baja, esto es que del 100% de la energía solar recibida solamente menos del 20% es aprovechada para su consumo. Además, la tecnología actual de los sistemas fotovoltaicos es costosa y solo pueden operar durante el día [1]. En lo que respecta a la energía geotérmica, ésta proviene del movimiento de turbinas a las que se les hace pasar vapor de agua sobrecalentado proveniente del subsuelo. Este tipo de energía es cada vez más utilizada por ser un sistema de producción continua que no es afectada por el clima. Sin embargo, utiliza grandes cantidades de agua y en ocasiones acarrea también otros gases contaminantes a la superficie, dañando la atmósfera. En lo que respecta a la energía hidroeléctrica, ésta se obtiene a partir del movimiento de un generador eléctrico por un salto hidráulico del agua contenida en una presa. Sin embargo, la utilización de este sistema conlleva grandes impactos ambientales porque destruye ecosistemas para la retención de grandes cantidades de agua de algún efluente. Por otro lado, la energía eólica es otra de las alternativas prometedoras ya que aprovecha un recurso natural como es el viento y su funcionamiento es mediante el movimiento de un sistema aerodinámico. Sin embargo, la eficiencia de estos sistemas depende de las condiciones climáticas, además de provocar algunos efectos negativos como es la emisión de ruido por ser estaciones fijas, hasta

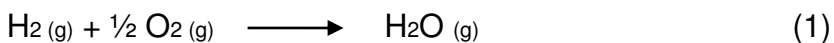
alteraciones en la corriente del viento [4]. Otra de las alternativas de generación de energía, es la utilización de biomasa o biocombustibles. Estos considerados como la alternativa más viable dado que son producidos a partir de compuestos orgánicos que pueden ser cultivados u obtenidos de la naturaleza e incluso de la reutilización de componentes de petróleo. Sin embargo, presentan la desventaja de que durante su proceso de combustión provocarán la emisión de CO₂ a la atmósfera [5]. Recientemente, una las alternativas de energía más promisorias es el hidrógeno, el cual es considerado como un vector energético de gran importancia para la obtención de los combustibles del futuro. Dos de sus principales ventajas son: 1) el alto poder energético que contiene y que puede ser utilizado *in situ* o almacenado en forma química, y 2) no genera contaminantes secundarios durante su proceso de combustión, ya que solamente forma vapor de agua [6]. A manera de resumen, en la tabla 1 se muestran las ventajas y desventajas de los sistemas de energía previamente mencionados. Todos estos sistemas han sido utilizados y se ha encontrado que su eficiencia está directamente ligada a las condiciones de operación y al recurso natural que emplean [2].

Tabla 1. Tabla comparativa de algunos sistemas de energías alternas.

Energía	Ventajas	Desventajas
Fotovoltaica <i>(celdas solares)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Proveniente del Sol • Ilimitada • No contaminantes 	<ul style="list-style-type: none"> • Tecnología de costos muy altos • Baja eficiencia
Geotérmica	<ul style="list-style-type: none"> • Gran producción de energía 	<ul style="list-style-type: none"> • Produce menos CO₂ que otros combustibles • Existen otros contaminantes sulfurados
Hidroeléctrica	<ul style="list-style-type: none"> • No contaminantes • Producción continua de energía 	<ul style="list-style-type: none"> • Costosas Instalaciones • Modificación de ecosistemas • Gran consumo de agua
Eólica	<ul style="list-style-type: none"> • Ilimitada • Estética 	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita lugares especiales • Muy baja eficiencia • No tiene una potencia constante
Biocombustibles Biomasa	<ul style="list-style-type: none"> • Provenientes de la naturaleza • Eficientes • Bajo costo • Gran producción • Sin Azufre 	<ul style="list-style-type: none"> • Son Hidrocarburos, y por lo tanto, contaminantes • En su producción pueden desertificar grandes áreas. • Impacto amplio en la economía mundial.
Hidrógeno	<ul style="list-style-type: none"> • Altamente energético • No contaminante 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemas de producción costosos • Difícilmente almacenable

1.2 Energías renovables: hidrógeno

El hidrógeno (H₂), es uno de los elementos químicos más abundantes que se encuentran en el planeta, mayormente presente en el agua (H₂O). Tiene una capacidad o poder energético (PCI= 120000 KJ/Kg) suficientemente alto como para sustituir a la gasolina de nafta (PCI= 45000 KJ/Kg), pero con la ventaja de que durante su combustión, solamente se generará vapor de agua (Ecuación 1) [7].



En la actualidad, la producción a escala industrial del hidrógeno, está basada en el proceso de reformado de gas metano. Este proceso se lleva a cabo a través de una reacción química que involucra agua, metano (CH_4) y monóxido de carbono (CO), generando una reformación de gases y la formación de hidrógeno. Sin embargo, estas reacciones están asociadas a una gran cantidad de emisión de gases de dióxido de carbono (CO_2) [8]. Aunque se ha buscado implementar tecnologías limpias de producción de hidrógeno que sean sencillas y rápidas, todas ellas son poco eficientes y en algunos casos costosas. Dentro de estas la electrólisis, es un método que no genera un contaminante directo a la atmósfera y que consiste en la obtención del hidrógeno a partir del rompimiento de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, cuando se le aplica un potencial de energía (1.23 eV) por medio de electrodos. Sin embargo, la cantidad de hidrógeno obtenido es muy pequeña en comparación a la cantidad de energía requerida para llevar a cabo esta reacción [6,7]. Por otro lado, el hidrógeno también puede ser obtenido a través de sistemas biológicos, en los que se involucra el cultivo de algas, utilización de bacterias y/o descomposición de materia orgánica. Estos procesos se basan en las llamadas reacciones REDOX (óxido-reducción) para producir el hidrógeno. Sin embargo, con este proceso también se producen una gran cantidad de CO_2 y CH_4 , como productos secundarios [6]. Existe otra tecnología que hace uso de las reacciones REDOX para la producción de hidrógeno, utilizando solamente agua, una fuente de luz y un catalizador. Esta tecnología es conocida como fotocátalisis, en la cual un material llamado fotocatalizador, absorbe luz a una

cierta longitud de onda provocando su activación para llevar a cabo la reacción del rompimiento de la molécula del agua en hidrógeno y oxígeno (figura 1) [9].

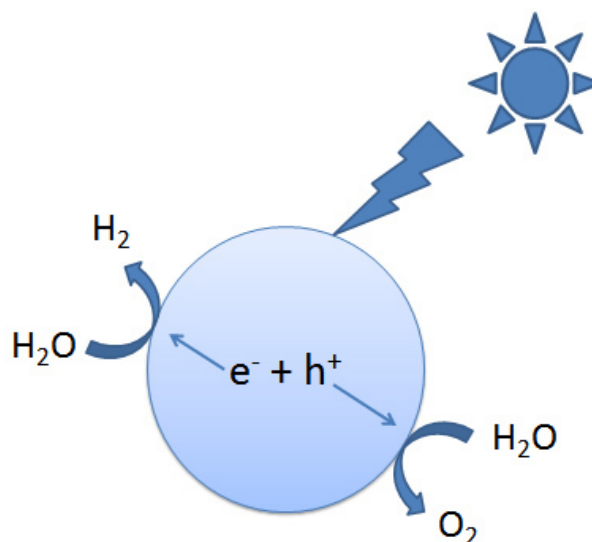


Figura 1. Producción de hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula de agua vía fotocatalisis.

Asimismo, la producción de hidrógeno también se puede llevar a cabo mediante la técnica de fotoelectroquímica, la cual consiste en aplicar un pequeño potencial “Bias Potencial”, para que ocurra la reacción REDOX utilizando dos electrodos, conocidos como fotoánodo y fotocátodo, y que son comúnmente materiales semiconductores y/o metales.

1.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno

Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno generado por la técnica de fotocatalisis, es obtenido a partir del rompimiento de la molécula de agua,

empleando un material fotocatalizador, el cual es activado mediante una fuente de luz. En este caso, el material fotocatalítico es comúnmente un material semiconductor, que puede ser un cerámico u óxido metálico, que posee la característica de absorber energía, cuando una luz incidente o emisión de energía en forma de fotones, interacciona con él. Esta energía promueve el movimiento de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción en un estado excitado. El movimiento de los electrones deja unas ausencias que son llamadas “huecos” en la banda de valencia, las cuales son responsables de las reacciones de oxidación y particularmente en este caso, de formar oxígeno (O_2) y protones (H^+), los cuales producen el hidrógeno (H_2) cuando son reducidos por los electrones fotoexcitados [6,9–11]. Este fenómeno es mostrado en la figura 2.

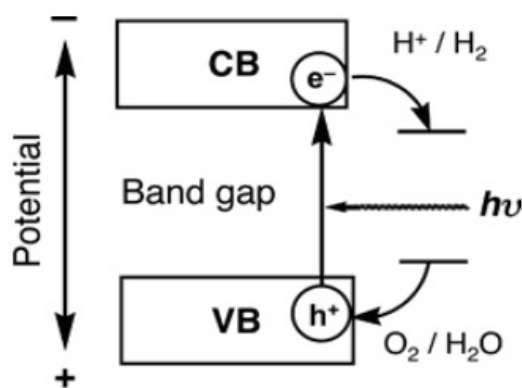


Figura 2. Esquema del rompimiento de la molécula de agua usando un material semiconductor [9].

1.4 Producción fotoelectroquímica de hidrógeno

Recientemente, se ha puesto gran interés en la producción fotoelectroquímica de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua debido al interés que existe por el desarrollo de la hoja artificial, que consiste en un dispositivo capaz de reaccionar químicamente ante la luz solar y producir hidrógeno y oxígeno, que pueden ser recolectados y almacenados en pilas de combustible para producir energía eléctrica. En la figura 3 se muestra el esquema del rompimiento de la molécula del agua mediante el proceso fotoelectroquímico.

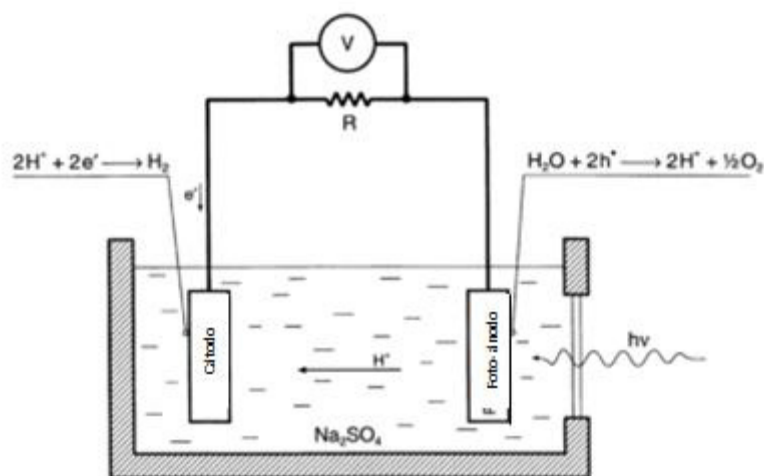


Figura 3. Producción fotoelectroquímica de hidrógeno

En este caso, la celda electroquímica es irradiada con luz de una determinada longitud de onda, provocando que los materiales semiconductores absorban la luz y sean capaces de convertirla en energía eléctrica, la cual es utilizada para la conversión del agua en hidrógeno [6,12-16].

1.5 Materiales cerámicos semiconductores

En la Figura 4, se muestran algunos de los materiales semiconductores que son considerados como fotocatalizadores por sus diferentes propiedades eléctricas, como lo son los potenciales en sus bandas de conducción y de valencia diferentes, además de que cada uno tiene un ancho de banda prohibida distinto, factores clave para realizar las reacciones REDOX por fotocatálisis. Específicamente, la reacción de conversión del agua requiere el empleo de un material semiconductor cuyo valor de energía de banda prohibida sea mayor a 2.43 eV y menor a 3.2 eV [9–11]. Así mismo, es importante considerar que el potencial de su banda de conducción esté por encima del potencial de reducción de H^+/H_2 , mientras que la banda de valencia tiene que estar por debajo del nivel o potencial de oxidación del agua de O_2/H_2O [9]. Además, los materiales semiconductores deben poseer una estructura de bandas energéticas que les confieran propiedades directamente relacionadas a la absorción de luz [17-21].

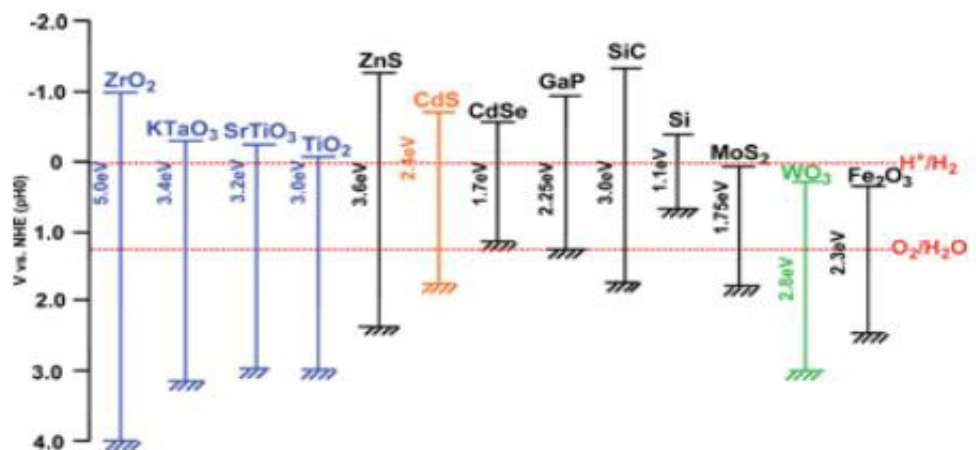


Figura 4. Relación de potenciales de oxidación-reducción del agua con el ancho de banda prohibida en algunos semiconductores [9].

En los últimos años, los estudios se han enfocado a buscar la mejora de la efectividad de la reacción fotocatalítica, y para ello se han adoptado técnicas como es el llevar a cabo el recubrimiento parcial del material semiconductor con metales preciosos como co-catalizadores [22,23]. A su vez, se ha llevado a cabo la combinación de dos o más materiales semiconductores, provocando un acoplamiento de bandas llamado heterounion, que es una especie de trampa que retarda la recombinación del par hueco-electrón, favoreciendo la actividad fotocatalítica. La presencia de las heterouniones se establece cuando la banda de conducción de uno de los dos semiconductores tiene un potencial más negativo que el otro, y la banda de valencia se encuentra en un potencial positivo mayor que el otro [24]. Lo anterior provoca que ocurra la transferencia de la carga entre los diferentes tipos de semiconductores al ser activados por la luz incidente [25,26].

La mayoría de las investigaciones sobre materiales semiconductores reportan su uso en forma de polvo, lo que ocasiona dificultades en su recuperación. Por ello, se han desarrollado estrategias buscando depositar los materiales semiconductores sobre otro material (sustrato) que tenga propiedades específicas. Sin embargo, el soporte debe cumplir con varios requisitos como son: ser inertes, alta estabilidad química, fuerte adherencia con el fotocatalizador, entre otros. Entre los materiales mayormente empleados como sustratos, se encuentran el vidrio, acero inoxidable, materiales poliméricos, arcillas, cerámicos, celulosa, carbón y sílice, por mencionar algunos.

De todos ellos, los materiales cerámicos han cobrado gran interés para ser utilizados como soportes debido a que se ha encontrado que se presenta una sinergia con el semiconductor soportado, como es el caso del carburo de silicio (SiC) [27–35]. Este material presenta características y propiedades atractivas ya que se considera un cerámico de alta tecnología, y se ha encontrado que al ser empleado como soporte del TiO_2 provoca una sinergia entre ambos semiconductores, logrando incrementar la actividad en diversas reacciones fotocatalíticas.

1.6 Materiales de SiC y TiO_2 : uso en procesos fotoinducidos

El carburo de silicio (SiC), se encuentra clasificado como un semiconductor no metálico tipo p, y es conocido por algunas propiedades

particulares que le dan una buena resistencia mecánica, una alta resistencia térmica y una gran estabilidad química; tiene una impresionante versatilidad estructural. Como semiconductor, presenta un banda prohibida que se encuentra en el rango de 2.2-3.2 eV. Por si solo posee la capacidad de absorber luz ultravioleta y visible, en la cual suele aprovechar de mejor manera la luz ultravioleta. Este material puede encontrarse en componentes electrónicos y también en herramientas de siderurgia y maquinabilidad, es resistente a altas temperatura, también es considerado como uno de los materiales base usado en celdas solares [28–33]. Lo anterior permite considerar al SiC como un material semiconductor factible para su uso como soporte.

Por su parte, el dióxido de titanio (TiO_2), es el semiconductor que más se ha empleado como fotocatalizador en estudios dirigidos a labores de descontaminación del ambiente y también en la producción de hidrógeno. Ha tenido resultados que lo colocan de una manera prometedora y eficiente en la industria, por su excelente actividad fotocatalítica y su bajo costo. Sin embargo, su actividad es aún limitada, ya que cuenta con un valor de ancho de banda prohibida de 3.2 eV, que lo hace activo únicamente bajo luz ultravioleta. Esto provoca que presente una alta recombinación del par hueco/electrón y esto limita la reacción química, y no permite una reacción de fotocatálisis eficiente [18,20,34-37]. Por ello, se siguen desarrollando estrategias para buscar incrementar su actividad fotocatalítica como es el depositarlo sobre un sustrato inerte que permita el acoplamiento de dos semiconductores de distinto ancho de banda, para hacer más eficiente las reacciones de oxidación-reducción.

En este caso, en el presente trabajo de tesis, se buscará aprovechar la sinergia que se presenta al combinar las características de los materiales carburo de silicio (SiC) y el dióxido de titanio (TiO_2), ambos semiconductores con una estructura de bandas eléctricas diferentes, las cuales son mostradas en la figura 5.

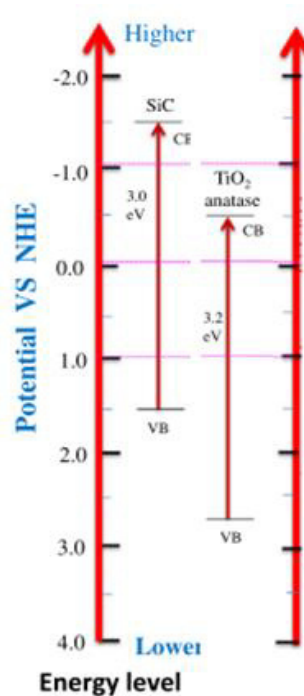


Figura 5. Estructura de bandas de SiC y TiO_2 a pH 7 en función del electrodo normal de hidrógeno [43].

1.7 Empleo de composites de SiC- TiO_2 en procesos fotoinducidos

La combinación del SiC y TiO_2 como fotocatalizadores en procesos fotoinducidos ha cobrado gran importancia en la última década debido a la sinergia que se presenta entre ambos semiconductores.

En el 2012, Juárez-Ramírez et al., reportaron que los compuestos resultantes de la deposición de nanopartículas de TiO_2 sobre SiC bajo el proceso de molienda mecánica, mejoraron su actividad fotocatalítica en la degradación de colorantes orgánicos azul de metileno y rodamina B, la cual fue mejor que la obtenida para el polvo comercial de TiO_2 (Degussa P-25) bajo luz UV. Se determinó que la deposición de TiO_2 sobre el SiC se encuentra de manera parcial, induciendo un efecto de sinergia entre ambos semiconductores, obteniéndose una reducción en la recombinación del par hueco-electrón [28].

En el 2013, Dang Hao et al., también mostraron el efecto de la sinergia en las propiedades fotocatalíticas por el recubrimiento de TiO_2 mediante el método de sol-gel en un soporte de esponja de SiC. Los compuestos que se obtuvieron mostraron una dispersión bastante uniforme del TiO_2 sobre el sustrato de SiC, y también una mejora en la degradación del 4-ABS (Ácido aminobencenosulfónico). En este caso, se determinó que el acoplamiento de bandas para formar un sistema de heterouniones fue fundamental en la actividad fotocatalítica y además se encontró que la actividad está ligada directamente con el espesor del recubrimiento de TiO_2 y el tamaño de poro del sustrato de SiC, concluyendo que esto se debe a las heterouniones formadas entre el Soporte de SiC tipo p y el TiO_2 tipo n, lo que hace posible la separación de cargas para una mejor actividad fotocatalítica (figura 6) [30].

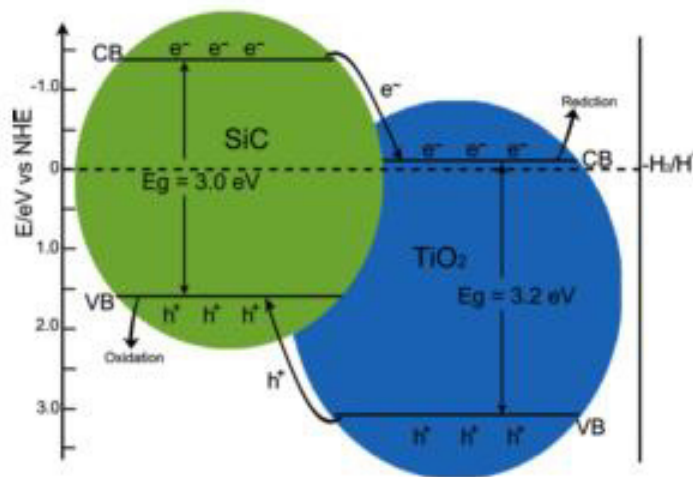


Figura 6. Diagrama de la transferencia de carga del SiC-TiO₂.

En 2014, Kim et al., desarrollaron un compuesto de SiC-TiO₂-Fe, el cual fue estudiado bajo un simulador solar obteniendo una alta actividad fotocatalítica mayor que el TiO₂ P-25 comercial para la degradación de colorantes como lo es la Rodamina B. Este semiconductor fue sintetizado bajo una reacción química en presencia de ácido cítrico asistida con ultrasonido. En este caso, la adición de materiales metálicos como es el Fe modificó las propiedades eléctricas del SiC-TiO₂, especialmente el ancho de banda prohibida, lo que aumentó la absorción de luz visible y con ello su actividad bajo la irradiación de luz solar [32].

Por otro lado, hasta el momento, solamente se encuentran reportados 2 trabajos relacionados al uso del SiC-TiO₂ para la producción de hidrógeno [31], [33]. En el 2013, Li et al., buscaron la mejora en la actividad del compuesto SiC-

TiO₂ como un fotocatalizador para la producción de hidrógeno a partir de la separación de agua bajo la presencia de luz ultravioleta. En ese trabajo se determinó que el empleo de materiales comerciales de SiC y TiO₂, con una impregnación de NiO_x y IrO₂ como co-catalizadores, permitió la producción de Hidrógeno (Figura 7). Esto se debió a que la impregnación de NiO_x en la superficie del TiO₂ mejora su actividad, mientras que el IrO₂ en el SiC desencadena la activación del material para la reacción de reducción del agua de manera eficiente [31].

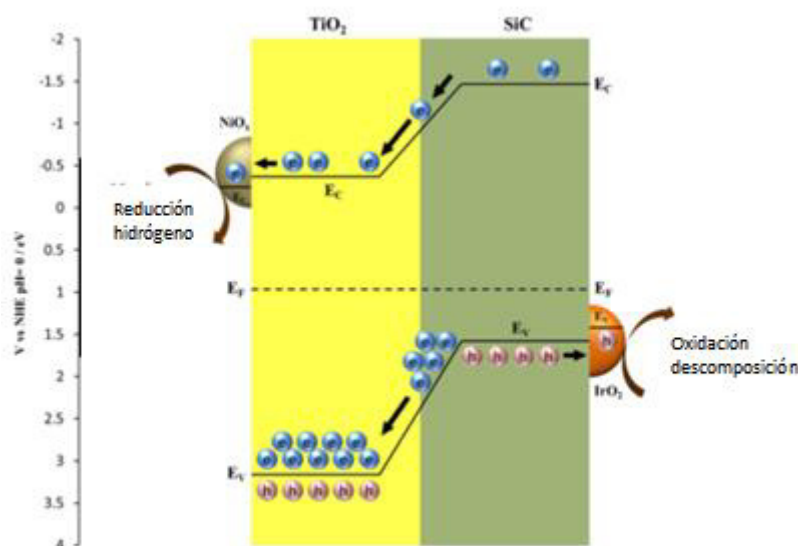


Figura 7. Diagrama de la transferencia de electrones del compuesto de SiC-TiO₂ con la implementación de co-catalizadores.

En el 2015, Juárez-Ramírez et al., reportaron que el SiC-TiO₂ con óxido de samario (Sm₂O₃), y la fotocorriente fue dependiente de la cantidad de Sm₂O₃ en el compuesto. Este sistema fotoelectroquímico permitió entender el papel tan

importante del acoplamiento de las bandas en la sinergia producida entre ambos semiconductores [33].

Por lo anterior, en cuanto a la producción de hidrógeno, la asociación de estos semiconductores compuestos de SiC-TiO₂ se ha vuelto un punto de atención importante dentro de las estrategias desarrolladas para incrementar la eficiencia en la actividad de los semiconductores. Sin embargo, la mayoría de los estudios reportados muestran que estos materiales han sido preparados en forma de polvo.

1.8 Depositación de películas de SiC y TiO₂

Como se ha mencionado anteriormente, el uso de los fotocatalizadores en los sistemas fotocatalíticos ha sido mayormente en forma de polvos, principalmente porque pueden sintetizarse materiales de diferentes tamaños, mejorando el contacto entre el material semiconductor y la solución durante la reacción fotocatalítica [43–46]. Sin embargo, para obtener una reacción eficiente, se necesita que el material se encuentre con una alta dispersión en la solución, lo que deriva a una posterior separación de las nanopartículas de la solución ocasionando pérdidas de material [30]. Por otro lado, en la figura 8, se muestra que los materiales soportados pueden ser de diversas presentaciones las cuales son recubiertas de otros materiales en forma de películas, estas poseen características positivas como la utilización de menor material que los polvos. Los materiales empleados en forma de película no necesitan ser

filtrados como los polvos, reduciendo trabajo de recuperación del compuesto una vez realizada la reacción- Además, estos pueden ser colocados en una reacción durante varios ciclos de trabajo sin tener pérdidas en la cantidad de material utilizado, lo que procede a dar un tiempo de vida útil de trabajo del material [38,45].

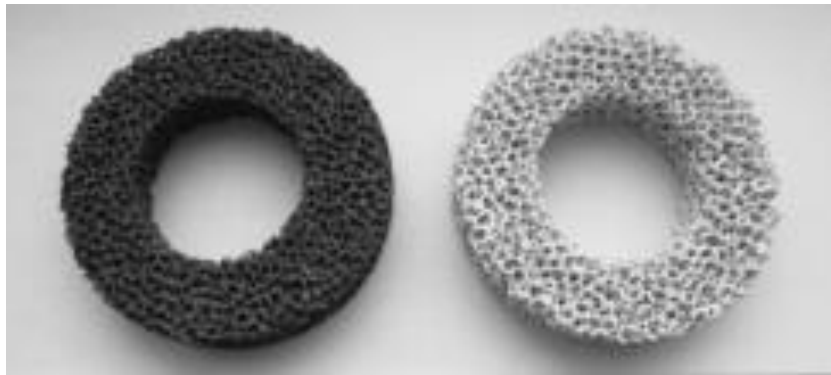


Figura 8. Sustratos porosos de esponja de SiC recubierto de TiO_2 [30].

Por otra parte, la mayoría de las investigaciones de estos compuestos se ha hecho con materiales en forma de polvo, solo recientemente se presenta la oportunidad de preparar el mismo compuesto con técnicas de recubrimiento para desarrollar materiales soportados en forma de película. Estos son versátiles y con una posibilidad de aplicación industrial mayor a la de su contraparte. En este trabajo se plantea la utilización de una técnica llamada pulverización catódica o Sputtering, la cual consiste en la sublimación de un blanco o material con plasma en una cámara de alto vacío, para que este termine sobre una pieza o sustrato el cual será cubierto de manera homogénea en la cara expuesta al magnetron [47].

La depositación tanto del SiC y el TiO₂ se ha llevado a cabo de manera individual por diversas técnicas incluida la de Sputtering. En los reportes en literatura se menciona que la masa de material depositado depende de la potencia, la temperatura, flujo del gas, la resistividad del material, y la naturaleza del material [29,48,50–52]. Además, en la mayoría de los reportes, se encontró que los depósitos pueden ser reproducibles y que en algunos casos se pueden tener variaciones en las propiedades ópticas e incluso orientaciones preferenciales.

De acuerdo a todo lo anterior, se observa que el método de preparación por Sputtering es una técnica conveniente para producir un depósito controlado de películas. Por lo que, el utilizar esta técnica para realizar el depósito de películas de SiC-TiO₂ permitirá contar con un material que pueda mantener la sinergia que se presenta entre ambos semiconductores. Adicionalmente, no se ha encontrado en literatura ningún reporte acerca del depósito de un compuesto de SiC y TiO₂ utilizando la técnica de Sputtering y mucho menos que las películas preparadas sean utilizadas como fotocatalizador en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica.

1.9 Hipótesis

La preparación de los compuestos SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC sobre un sustrato vítreo por el método de Sputtering, permitirá que exista una sinergia entre

ambos semiconductores cuando son empleados como catalizadores en la producción de hidrógeno a partir de agua pura en reacciones fotoinducidas, debido al acoplamiento de bandas de ambos semiconductores, así como sus propiedades ópticas y químicas, tal y como ocurre cuando se utilizan en forma de polvos.

1.10 Objetivo general

Evaluar la producción de hidrógeno a través de procesos fotoinducidos empleando agua pura y como materiales activos: SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, los cuales han sido preparados en forma de película por la técnica de Sputtering y en forma de polvos por molienda mecánica.

1.11 Objetivos particulares

- Determinar la tasa de depósito y de crecimiento de películas de SiC y TiO₂ sobre un sustrato vítreo, por la técnica de Sputtering utilizando el magnetrón RF.
- Obtener materiales fotocatalizadores de configuración SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC en forma de películas superpuestas sobre un sustrato vítreo no conductor y sobre sustrato conductor (Vidrio ITO), con diferente relación de peso y mediante la técnica de RF-Sputtering.

- Preparar mezclas de compuestos en polvos (SiC-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiC}$) por molienda mecánica, con diferentes proporciones en peso y diferentes condiciones de molienda.
- Determinar las características estructurales, morfológicas, ópticas y texturales, de los materiales preparados tanto en polvo como en película, mediante el empleo de técnicas analíticas como son: difracción de rayos-x (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectrofotometría de UV-vis.
- Determinar el valor de energía de banda prohibida (E_g) de cada uno de los materiales preparados usando el modelo matemático de Kubelka-Munk mediante la técnica de espectroscopía de Uv-Vis acoplada a reflectancia difusa.
- Determinar el diagrama de la estructura de bandas electrónicas de cada una de las películas de configuración SiC-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiC}$, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Evaluar la capacidad de los materiales SiC-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiC}$, en forma de polvo y película, para llevar a cabo la reacción de reducción del p-Nitrofenol a p-Aminofenol como prueba indirecta en la producción de hidrógeno bajo luz UV.

- Determinar la cantidad de producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica al emplear como fotocatalizadores los materiales SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, en forma de polvo y de película, a partir de la reacción de conversión del agua en hidrógeno y oxígeno bajo luz UV.
- Establecer la relación existente entre la forma de preparación de los materiales, en polvo o en película, y la configuración de las películas, con la actividad mostrada por cada una de ellas en la producción de hidrógeno.
- Establecer la relación entre la actividad fotocatalítica y fotoelectroquímica mostrada por cada uno de los materiales preparados, tanto en forma de polvo, como en forma de película.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los compuestos de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC

2.1.1 Depósito de películas por Sputtering

La obtención de películas depositadas sobre un sustrato vítreo fue realizada mediante la técnica de Sputtering empleando un magnetrón RF. El sustrato utilizado fue un vidrio sodocalcico comercial, sobre el cual se depositaron los compuestos de carburo de silicio (SiC) y dióxido de titanio (TiO₂), de grado comercial.

La configuración del depósito de las películas se muestra en la Figura 9. Esta configuración fue seleccionada con la finalidad de determinar el efecto de la posición de los semiconductores.

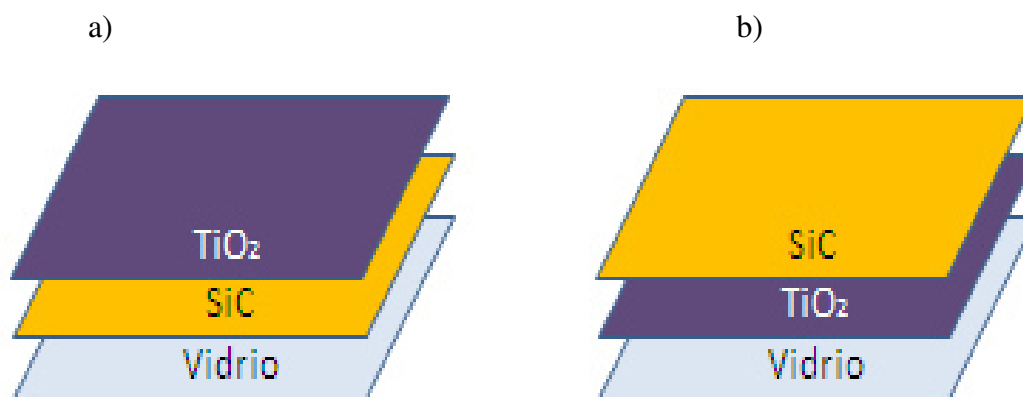


Figura 9. Descripción gráfica de la estructura de las películas realizadas por Sputtering. (a) SiC-TiO₂ y (b) TiO₂-SiC.

Debido a las características que presenta el TiO_2 (P-25) comercial, se estimó que el depósito de éste sobre la superficie del SiC, tal y como se aprecia en la figura 9(a), tendrá mayor estabilidad química durante su utilización como material activo en las pruebas de la reacción de producción de hidrógeno. También, se buscó que el depósito de SiC en la superficie del TiO_2 (figura 9b), mejorará la actividad fotocatalítica al ser capaz de presentar una mayor absorción de energía.

Por otro lado, se llevó a cabo un pretratamiento del sustrato para remover todas las impurezas superficiales para evitar que estas interfieran con el depósito sobre la superficie del sustrato. Este procedimiento se realizó sometiendo el sustrato, a un baño de ultrasonido en una solución de acetona, y posteriormente se repitió el procedimiento en una solución de alcohol isopropílico. Por último, se colocó el sustrato dentro de agua destilada; el tiempo de inmersión empleado fue de 15 min en cada solución y secado a temperatura ambiente [29,48,52].

Con la finalidad de determinar la cantidad de material depositado, se procedió a pesar antes y después el sustrato en una báscula analítica. Una vez pesado, el sustrato fue colocado en un sujetador de muestras y posteriormente introducido en la cámara de vacío del Sputtering. La depositación se realizó bajo las condiciones de presión de vacío, flujo de un gas inerte y potencia de trabajo, que aparecen en la tabla 2. Finalmente una vez realizado el

recubrimiento, las películas fueron tratadas térmicamente a 450°C [29,34,48–51].

Tabla 2. Parámetros de depósito de películas por medio de Sputtering.

Deposición por Sputtering	
Presión de vacío	1×10^{-5} Torr
Potencia de depósito	200 – 300 W
Tiempo de pre-depósito	10 min.
Tiempo de depósito	60 min.
Flujo de gas argón	10 – 30 sccm
Temperatura de sustrato	TA – 450 °C
Tratamiento térmico	
Atmósfera	Aire
Temperatura	450 °C
Tiempo	2 horas

*TA: Temperatura ambiente.

Tomando en cuenta los parámetros involucrados para llevar a cabo los depósitos de las películas de SiC y TiO₂, se estableció una serie de experimentos para determinar la repuesta en la tasa de depósito de cada uno de los materiales recubiertos. Ver tabla 3.

Tabla 3. Experimentos para determinar la tasa de depósito de películas

Experimento	Flujo de gas argón (sccm)	Potencia (W)	Temperatura (°C)
Exp 1	10	200	TA
Exp 2	10	200	450
Exp 3	10	300	450
Exp 4	30	300	450
Exp 5	30	300	TA
Exp 6	30	200	TA
Exp 7	30	200	450
Exp 8	10	300	TA

*TA: Temperatura ambiente.

Por otro lado, tomando en consideración las condiciones experimentales bajo las cuales se logró depositar la mayor cantidad de material, éstas fueron fijadas como las condiciones mínimas de depósito de las películas de SiC y TiO₂. A partir de ellas, se procedió a incrementar el tiempo de exposición en el Sputtering con el fin de mantener la tasa de depósito y determinar el crecimiento de la película. Para lo anterior se estableció una serie de experimentos variando el tiempo recubrimiento de SiC y TiO₂, desde 60 a 240 minutos. Ver tabla 4.

Tabla 4. Experimentos para determinar la tasa de crecimiento de películas

Experimento	Material	Tiempo (minutos)
Exp 9	SiC	60
Exp 10	SiC	120
Exp 11	SiC	180
Exp 12	SiC	240
Exp 13	TiO ₂	60
Exp 14	TiO ₂	120
Exp 15	TiO ₂	180
Exp 16	TiO ₂	240

Una vez definidas las condiciones para el depósito de las películas de manera individual SiC y TiO₂, se establecieron las condiciones de depósito para las películas combinadas, tal y como se muestran en la tabla 5. Esta combinación de ambos materiales para formar los compositos SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, se estableció en base a las diferentes distribuciones de mezcla con una proporción basada en la cantidad de material depositado [35].

Tabla 5. Distribución de mezcla de compuestos propuesta para películas.

Clave	Película	Proporción
M1	SiC-TiO ₂	80-20
M2	SiC-TiO ₂	90-10
M3	TiO ₂ -SiC	80-20
M4	TiO ₂ -SiC	90-10

Una vez preparadas las películas de diferente configuración, todas ellas fueron almacenadas para su posterior evaluación en los sistemas fotocatalíticos y fotoelectroquímicos.

2.1.2 Molienda mecánica de alta energía.

Los compositos SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, fueron preparados también mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía, utilizando como materia prima el carburo de silicio (SiC) 200-400 mesh y el dióxido de titanio (TiO₂) P-25 Degussa, ambos de procedencia comercial. Estos reactivos fueron mezclados en diferentes proporciones y colocados en un mortero de ágata al que se le agregó 1 mL de acetona, donde fueron molidos de manera homogénea. Una vez obtenida la mezcla, ésta se colocó en un recipiente de óxido de zirconio en el cual se agregaron además bolas de óxido de zirconio en una relación en peso 1:10. La mezcla fue molida a diferentes condiciones, y el

producto resultante de la molienda, fue colocado en un crisol de porcelana e introducido a un horno eléctrico para su tratamiento térmico. Las condiciones de molienda mecánica y de tratamiento térmico se muestran en la tabla 6 [35].

Tabla 6. Parámetros en la preparación de los materiales por molienda mecánica.

Molienda mecánica	
Relación material/bolas de ZrO_2	1:10
Tiempo	3 minutos
Revoluciones	200 – 450 RPM
Tratamiento térmico	
Atmósfera	Aire
Temperatura	450 °C
Tiempo	2 horas
Rampa de calentamiento	10 ° C / min

Por otro lado, en la tabla 7, se muestran las mezclas con las diferentes proporciones de SiC y TiO_2 , empleadas para la preparación de los composites SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC.

Tabla 7. Distribución de mezcla de compuestos propuesta para polvos.

Clave	Material	Revoluciones	Proporción
M 1	SiC-TiO ₂	300 RPM	80-20
M 2	SiC-TiO ₂	300 RPM	90-10
M 3	SiC-TiO ₂	450 RPM	80-20
M 4	SiC-TiO ₂	450 RPM	90-10
M 5	TiO ₂ -SiC	300 RPM	80-20
M 6	TiO ₂ -SiC	300 RPM	90-10
M 7	TiO ₂ -SiC	450 RPM	80-20
M 8	TiO ₂ -SiC	450 RPM	90-10

2.2 Caracterización

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los materiales, fueron analizados mediante difracción de rayos-X, en un difractómetro Bruker D8 ADVANCE empleando un intervalo de 10 a 90 grados, con una velocidad de 0.2 grados por segundo y bajo una radiación de Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å). Para la identificación de las fases se utilizó la base de datos Powder Diffraction File (PDF) [33].

2.2.2. Espectrofotometría de UV-Vis.

Los materiales preparados fueron analizados en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 44 serie 5000, con una esfera de integración y un detector PbSmart. Este análisis permitió determinar los valores de energía de banda prohibida (E_g) de cada uno de los materiales semiconductores estudiados. Para el cálculo del E_g se utilizó la función de Kubelka-Munk, que consiste en un modelo matemático, donde se hace una directriz en la pendiente de la gráfica resultante hacia el eje de las X, siendo éste el valor del ancho de banda prohibida en electrón-volts (eV) [38].

2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología y espesor de los materiales preparados se observó a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). Para el análisis, los materiales se adhirieron en un portamuestras de acero inoxidable sobre cinta de cobre, y se colocó dentro de la cámara del microscopio marca JEOL Modelo JSM-6490-LV, acoplado con un detector de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) para realizar el microanálisis químico elemental [28].

2.2.3.1 Determinación del espesor de películas

El espesor de cada una de las películas se pronosticó de manera teórica mediante un modelo matemático incluido en el equipo e Sputtering (sistema SQM-160 acoplado al equipo de Sputtering), que involucra la impedancia acústica y la densidad del material a depositar; lo cual se ve reflejado mediante la tasa de crecimiento del espesor. De esta manera fue posible predecir el espesor resultante de las películas en función del tiempo. Adicionalmente, el espesor fue corroborado a través del uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (EC-MEB) en un equipo Nova NanoSEM 200 Marca FEI.

2.2.4 Determinación de la estructura de bandas y comportamiento del material mediante pruebas fotoelectroquímicas.

La determinación de la estructura de bandas de los materiales preparados se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Para ello se realizaron las pruebas utilizando cada una de las películas por separado en una celda de cuarzo de tres electrodos, con un electrolito de Na_2SO_4 a 0.5 M y $\text{pH} = 7$, con variaciones de frecuencias de 1 Hz hasta 100 KHz. Así mismo, se utilizaron los materiales depositados como electrodo de trabajo (ET), plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia (ER) y platino (Pt) como contraelectrodo (CE), respectivamente, en un equipo potenciostato-galvanostato AUTOLAB

PGSTAT302N. Antes de iniciar cada uno de los experimentos electroquímicos se llevó a cabo un proceso de desoxigenación inyectando al sistema nitrógeno de alta pureza (99.99%) durante 30 minutos bajo agitación constante [40,41]. Por otro lado, las pruebas electroquímicas de cronoamperometría fueron realizadas utilizando un “*bias potential*”, aplicando ciclos de incidencia de luz cada 5 minutos durante una hora; la fuente de luz utilizada fue un simulador solar (450 W) Newport Oriel Sol1A [33].

2.3 Generación de hidrógeno mediante procesos fotoinducidos.

2.3.1 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol

La reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol, es un método alternativo, económico y rápido, que permite conocer si el material puede ser utilizado como fotocatalizador en reacciones REDOX para la producción de hidrógeno y oxígeno a partir del rompimiento de la molécula de agua [55–58]. Esto debido a que se requiere una mayor cantidad de energía para lograr la reducción del p-Nitrofenol que para reducir los protones del agua para producir hidrógeno.

La reacción fue realizada en un reactor de vidrio de 2 pulgadas de diámetro, utilizando 200 mL de agua desionizada (18M Ω) con una concentración de 20 ppm de p-Nitrofenol, al cual se le agregó 0.2 gramos de Na₂SO₃ el cual fue utilizado para desestabilizar el compuesto p-Nitrofenol

obteniendo el anión p-Fenolato. Se utilizó una relación de 1:20 entre el material y la solución. Como fuente de luz se utilizó una lámpara de pluma de 254 nm, UV “pen light”, con una potencia de 4400 μ W (UVP Light Sources) [60].

El seguimiento de la reacción fue llevado a cabo mediante la utilización de la técnica de espectroscopía de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 44 serie 5000, con una esfera de integración y un detector PbSmart. De igual manera, se llevó a cabo el análisis de FT-IR con la finalidad de evidenciar la presencia de los compuestos orgánicos involucrados en la reacción.

Antes de comenzar cada prueba, la reacción se evaluó la absorción del compuesto orgánico por parte del fotocatalizador empleado, durante 30 minutos. Una vez terminado este proceso, la lámpara fue encendida para llevar a cabo la reacción de fotocatalítica durante 3 horas, con un muestreo cada 30 minutos [58–60]. De igual manera, se llevó a cabo el análisis por la técnica de FTIR para determinar la presencia de los compuestos orgánicos involucrados en esta reacción en un espectrofotómetro marca NICOLET modelo 380.

2.3.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno (H_2)

Las pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno fueron realizadas en un reactor de vidrio de 2 pulgadas de diámetro, utilizando 200 mL de agua desionizada (18 M Ω), y una proporción de 1:20 entre el material activo

y la solución. Como fuente de luz se utilizó una lámpara de pluma de 254 nm, UV “pen light”, con una potencia de 4400 μW (UVP Light Sources). Antes de comenzar cada prueba, el reactor fue desoxigenado mediante la inyección de gas nitrógeno de alta pureza (99.99%) durante 1 hora bajo un flujo moderado [62–65].

Una vez terminado este proceso, la lámpara fue encendida para llevar a cabo la reacción durante 3 horas, con un muestreo cada 30 minutos para determinar el avance de la reacción. En todo este tiempo los materiales en polvo y/o en película, se mantuvieron en constante agitación. Es importante resaltar que el reactor se encontraba sellado herméticamente y conectado a un cromatógrafo de gases marca Trace GC ULTRA Thermo, con un detector de conductividad térmica (DCT) para la medición de las moléculas de hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) producidas por la conversión del agua [16,37,65].

2.3.3 Producción fotoelectroquímica de hidrógeno (H_2)

La producción fotoelectroquímica de H_2 se llevó a cabo mediante experimentos de cronoamperometría utilizando un sistema electroquímico de 3 electrodos. En este caso se utilizaron los materiales preparados de SiC-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiC}$, tanto en forma de películas como en polvos como electrodos de trabajo y como electrodo de referencia se utilizó plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Las condiciones de experimentación fueron las siguientes: 1 hora de exposición a la luz mediante el uso de una lámpara de pluma de 254 nm, UV

“pen-light”, con una potencia de 4400 μW (UVP Light Sources) y se aplicó un “*bias potential*” [10,16,21]. Una vez terminado el experimento se graficó la corriente en función del tiempo, obteniendo de esa manera la cantidad de hidrógeno producido [53,54].

3 RESULTADOS

3.1 Preparación de películas de SiC y TiO₂ por el método de Sputtering

Los depósitos de las películas de SiC y TiO₂ sobre sustratos vítreos fueron obtenidos mediante diversas condiciones para lograr superficies homogéneas. En la tabla 8, se muestran los resultados de la cantidad de material depositado de las películas delgadas de SiC y TiO₂ sobre un sustrato vítreo, obtenidas mediante la tasa de depósito en miligramos por hora de la tasa de depósito para las películas en miligramos por hora (mg h^{-1}). En esta tabla se puede apreciar que se presenta un incremento en el peso de cada una de las películas depositadas de SiC y TiO₂, siendo mayor en los experimentos 1, 2, 3 y 8, para ambos casos. Aunque estos experimentos se llevaron a cabo empleando diferentes condiciones de potencia, flujo de gas y temperatura del portamuestras, se determinó que el flujo de gas fue el factor más importante para lograr el depósito de películas sobre sustratos vítreos. En este caso se observó que el emplear un flujo de gas argón bajo (10 sccm), favoreció la cantidad de material depositado, mientras que en los demás experimentos donde se empleó un flujo de gas argón mayor (30 sccm), prácticamente no se obtuvo depósito del material. Esto es debido a que un menor flujo de gas argón provoca la generación de un plasma estable que permite el paso de las partículas del target al sustrato de manera continua para formar las películas.

Tabla 8. Resultados de tasa de depósito (mg h^{-1}) de películas

<i>Material</i>	<i>Exp 1</i>	<i>Exp 2</i>	<i>Exp 3</i>	<i>Exp 4</i>	<i>Exp 5</i>	<i>Exp 6</i>	<i>Exp 7</i>	<i>Exp 8</i>
SiC	2.1	1.9	4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	4
TiO₂	0.2	0.2	1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	1,3

Posteriormente, se seleccionaron las películas de SiC y TiO₂, que mayor cantidad de material presentaron y se buscó incrementar el depósito exponiendo el sustrato bajo Sputtering por un mayor tiempo. En la tabla 9, se muestran los resultados para ambas películas, donde se puede apreciar que la cantidad de material depositado incrementó de manera lineal alcanzando una masa de 16 mg para el SiC y de 6 mg para el TiO₂ después de 4 horas de exposición. En este caso se puede concluir que se logró una tasa de depósito de 4 mg h^{-1} para el SiC y de 1.5 mg h^{-1} para el TiO₂, llevando a cabo los experimentos a temperatura ambiente, empleando un flujo de gas argón de 10 sccm y una potencia de 300 W.

Tabla 9. Depósito en peso (mg) las películas de SiC y TiO₂ por Sputtering.

<i>Material</i>	<i>1 hora</i>	<i>2 horas</i>	<i>3 horas</i>	<i>4 horas</i>
SiC	4	8	12.5	16
TiO₂	1.5	3	4.5	6

3.2 Depósito de películas de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC

Con los resultados de los depósitos individuales obtenidos de SiC y TiO₂, se llevó a cabo el depósito de las películas mezcladas de ambos semiconductores. En la tabla 10, se muestran las diferentes configuraciones de distribución de los semiconductores derivadas del peso con las que se obtuvieron las mezclas de compuestos SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC. En la muestra identificada como M1, se logró depositar 4 mg de SiC y 1 mg de TiO₂ para una relación de 80-20 (SiC-TiO₂), mientras que la M2 contenía 4.5 mg de SiC y 0.5 mg de TiO₂ (90-10). Por el contrario en las muestras M3 y M4 la cantidad de SiC depositado fue de 1 y 0.5 mg, respectivamente, mientras que la cantidad de TiO₂ fue de 4 y 4.5 mg para obtener la relación 80-20 y 90-10 TiO₂-SiC.

Tabla 10. Distribución de las películas SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC distribuidos por porcentaje en peso.

Muestra	Materiales	Relación	mg de SiC	mg de TiO ₂
M1	SiC-TiO ₂	80-20	4	1
M2	SiC-TiO ₂	90-10	4.5	0.5
M3	TiO ₂ -SiC	80-20	1	4
M4	TiO ₂ -SiC	90-10	0.5	4.5

3.2.1 Crecimiento y espesor de películas de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC

Una vez definidas las condiciones de depósito para las muestras M1-M4, se procedió a determinar su espesor mediante un medidor SQL-160 de cuarzo acoplado al equipo de Sputtering, el cual muestra que el crecimiento de las películas de SiC y TiO₂, se lleva a cabo de manera lineal y constante y está en función del tiempo de deposición. En este caso el espesor de las películas fue corroborado mediante la técnica de MEB, donde se pudo observar claramente el sustrato vítreo, la película de SiC con un espesor de 0.9 μm y la película de TiO₂ con un espesor de 0.6 μm , para la muestra M1 (SiC-TiO₂ 80-20) mostrada en la figura 10. Similar situación fue observada para cada una de las películas de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC analizadas por esta técnica, donde se encontró que al aumentar el tiempo de depósito se incrementaba el espesor de cada una de las películas.

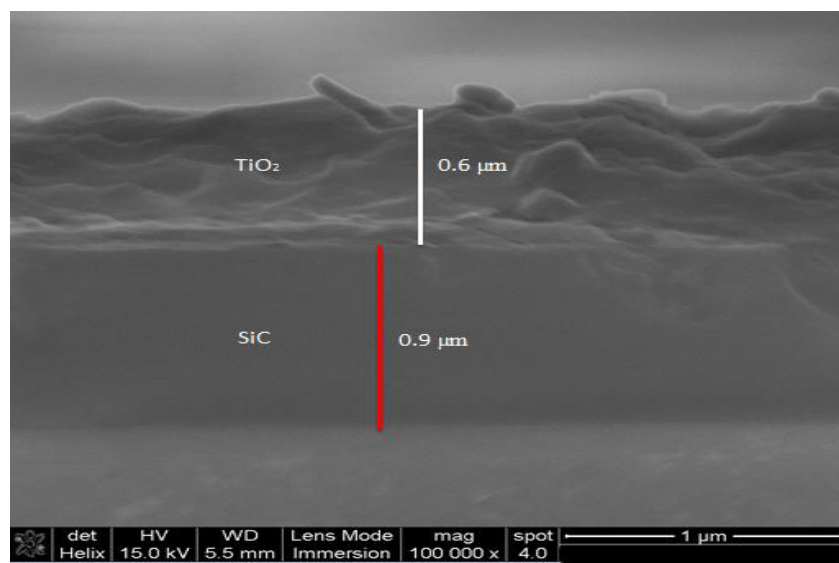


Figura 10. Micrografía de espesor de película M1 SiC-TiO₂ 80-20.

Estos resultados fueron similares a los obtenidos por el modelo para la predicción de espesores mostrado en la figura 11, el cual fue creado para una tasa de depósito de SiC de 0.25 nm s^{-1} , y para el TiO_2 de 0.18 nm s^{-1} , bajo las siguientes condiciones de depósito: temperatura ambiente, potencia de 300 W y flujo de gas argón de 10 sccm.

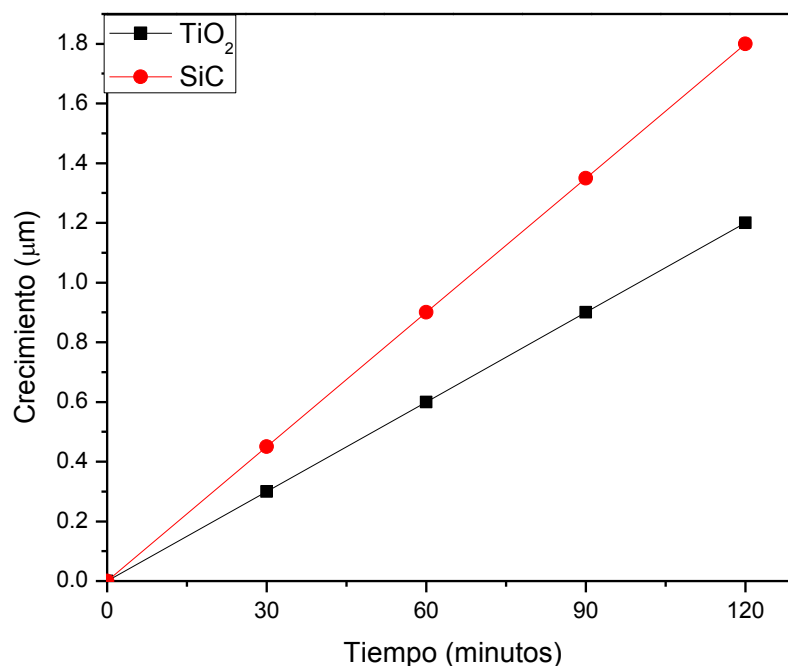


Figura 11. Modelo para la predicción de espesores para los compuestos SiC y TiO_2 .

De esta manera, en el presente trabajo fue posible controlar la tasa de depósito de las películas de SiC y TiO_2 sobre sustratos vítreos mediante la técnica de Sputtering, para conseguir las proporciones en peso en la combinación de ambos semiconductores.

3.3 Análisis químico elemental por EDS de las películas de SiC y TiO₂.

Las películas de material al igual que los sustratos de vidrio fueron analizados por la técnica de Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, para conocer la composición elemental del material. Los resultados obtenidos de este análisis son mostrados en la tabla 11.

Tabla 11. Distribución elemental del sustrato y películas SiC y TiO₂.

Elemento	Sustrato	Sustrato + SiC	Sustrato + TiO ₂
Si	15	24	16
Na	9	8	9
Ca	7	2	5
Mg	3	2	2
O	64	57	58
Al	1	0	1
Ti	-	-	9
C	-	7	-
Total	100 %	100 %	100 %

A partir de los datos observados en la tabla anterior, se puede concluir que en el caso de las películas de SiC, existe la modificación de porcentajes en peso del silicio y la aparición del carbón (C), adicional a los elementos del sustrato vítreo, como son: sodio (Na), calcio (Ca), magnesio (Mg) y oxígeno (O). Por otro lado, en el caso del depósito de TiO₂, se observó la presencia del titanio (Ti), adicional a los elementos del vidrio anteriormente mencionados. Es

decir, con esta técnica fue posible corroborar la presencia de los materiales depositados de SiC y TiO₂ sobre un sustrato vítreo.

3.4 Propiedades ópticas del SiC y TiO₂.

3.4.1 Propiedades ópticas de las películas de SiC y TiO₂.

Debido al interés que se tiene por activar las películas de SiC y TiO₂, bajo irradiación de luz UV para su uso en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica, se decidió llevar a cabo la determinación de las propiedades ópticas como lo es la absorbancia y la transmitancia, que son factores críticos para el aprovechamiento de captura de fotones. Para ello cada una de las películas depositadas fue analizada encontrando que absorben principalmente en la región UV. Ver figura 12 y 13, correspondientes al SiC y TiO₂, respectivamente. Es decir, la energía necesaria para excitar los electrones de los niveles energéticos más distantes del núcleo a niveles superiores, se encuentra radicada en la región Ultravioleta.

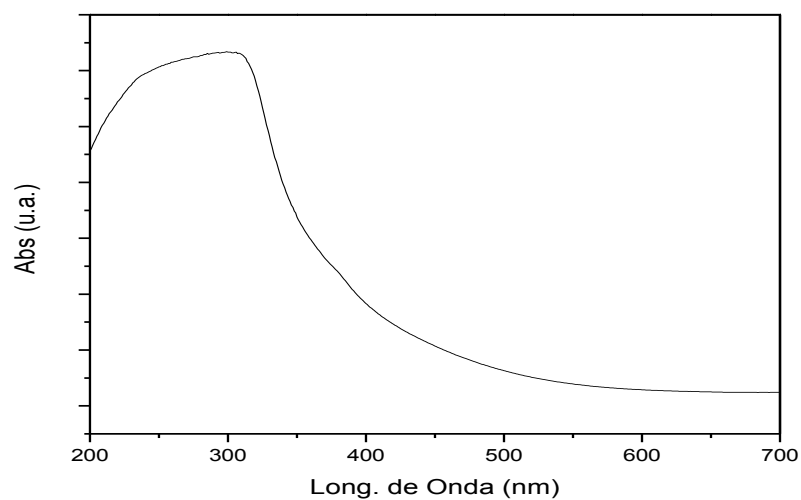


Figura 12. Curva de absorbancia del SiC.

Similar comportamiento mostro la película de TiO_2 al ser analizada por espectroscopia de UV-Vis (Ver figura 13). Este resultado demostró que ambos materiales son capaces de aprovechar una gran cantidad de la luz UV, sin embargo la cantidad de luz visible que pueden absorber es mínima.

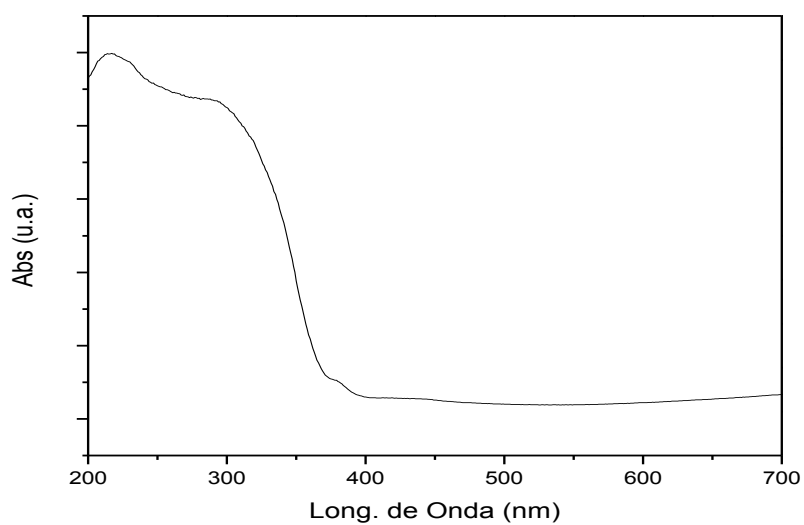


Figura 13. Curva de absorbancia del TiO_2 .

Por otro lado, debido a las configuraciones utilizadas en las películas SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, es importante conocer la transmitancia que los compuestos presentan. Este fenómeno nos indica la capacidad que tiene el material de transmitir la luz emitida de una película a otra. En este caso al tener dos semiconductores con características ópticas similares, permite la activación de la configuración SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, ya que ambos mantienen cierta transmitancia en la región de luz ultravioleta principalmente en un rango de longitud de onda de 200 a 300 nm, siendo un poco mayor la transmitancia del TiO₂ que la del SiC (ver figura 14). Por lo que es de esperarse un mayor aprovechamiento de la luz en las películas de configuración SiC-TiO₂, que en las películas de configuración TiO₂-SiC.

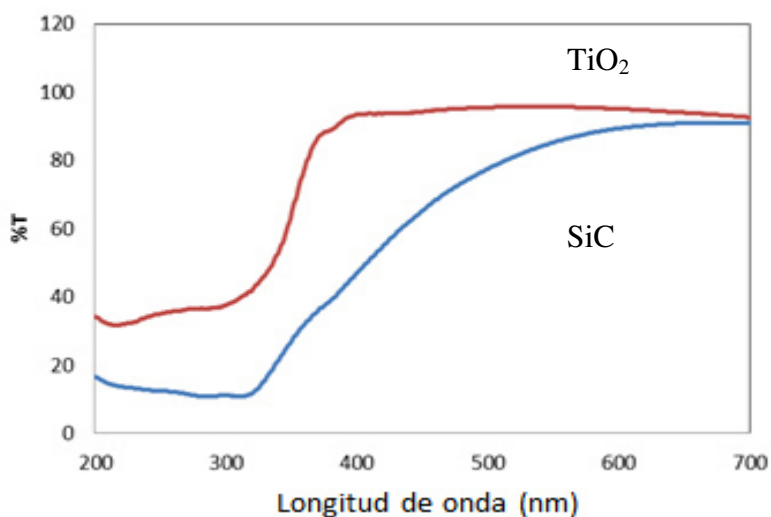


Figura 14. Transmitancia de películas de SiC y TiO₂.

3.4.2 Propiedades ópticas de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC en polvo

Del mismo modo, las propiedades ópticas de los materiales SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC en polvo fueron analizadas determinando que su uso en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica, es posible mediante la radiación de luz ultravioleta, por lo observado en la figura 15. En ella se muestra el aprovechamiento de captura de fotones por parte de los materiales preparados por molienda mecánica predomina en un rango de 200-400 nm.

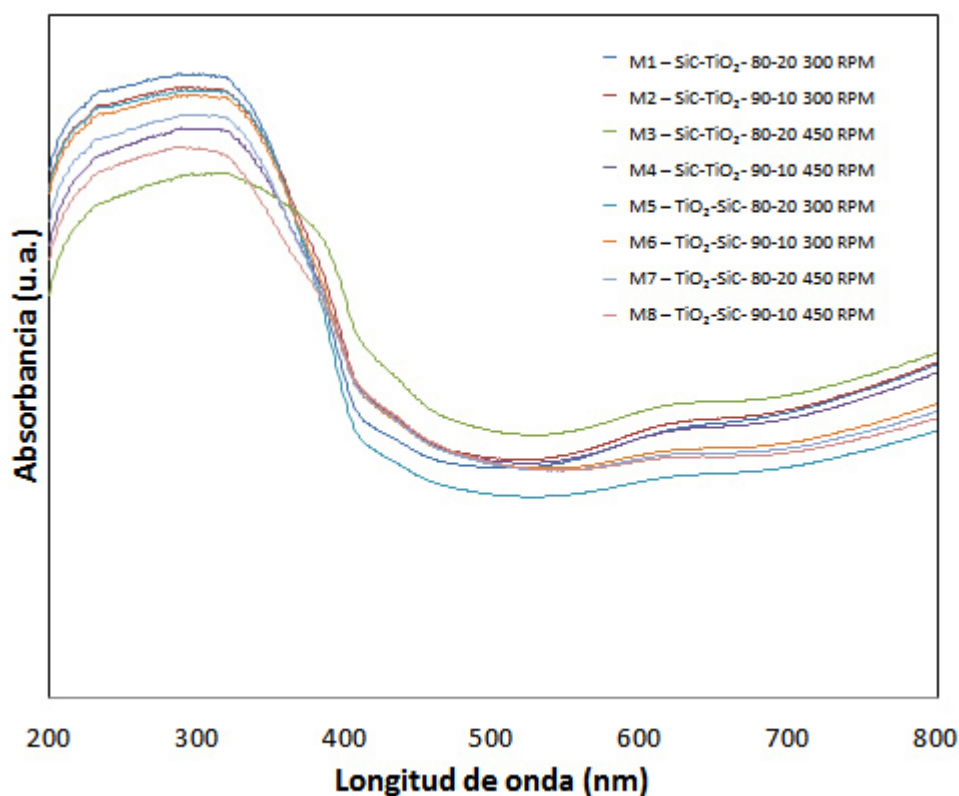


Figura 15. Curva de absorción de los materiales SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC en polvo

La energía necesaria para excitar los electrones de los niveles energéticos más distantes del núcleo para que puedan promoverse a niveles superiores, se encuentra radicada en la región ultravioleta.

3.5 Determinación de la energía de banda prohibida de películas SiC y TiO₂

Una vez realizado el análisis de espectroscopía de UV-Vis, los datos obtenidos son transformados para conocer el valor de energía de banda prohibida empleando un modelo matemático llamado Kubelka-Munk, el cual es conocido por utilizar un coeficiente de absorción aparente y de dispersión, lo que permite un sistema más exacto sobre la absorción de energía por parte de los materiales. A partir de la conversión de la absorbancia a datos de reflectancia difusa y de la longitud de onda a valores de energía, es posible conocer el valor teórico de la energía de banda prohibida. En este sentido, las figuras 16 y 17, se muestran las curvas de reflectancia difusa del SiC y TiO₂ respectivamente. En la figura 16, se puede observar que el carburo de silicio tiene un valor de energía de ancho de banda prohibida de cercano al valor de 3.1 eV, similar al valor que ya se encuentra reportado para este compuesto que es de 3.0 eV, Esto permite deducir que el material mantiene sus propiedades ópticas.

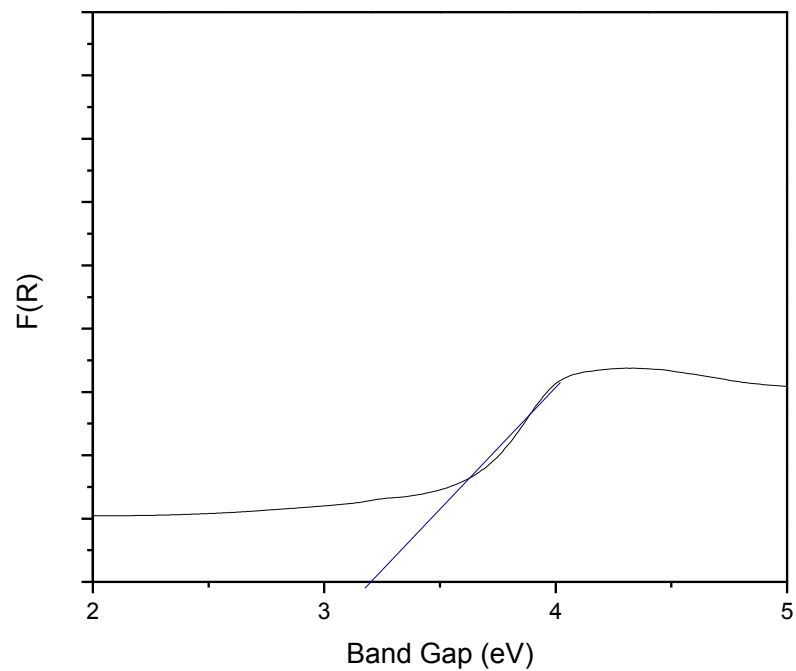


Figura 16. Determinación de energía de ancho de banda prohibida del SiC

Por otro lado, en la figura 17 se presenta que el compuesto de dióxido de titanio obtuvo un valor cercano a 3.2 eV, el cual coincide con el valor reportado para este material.

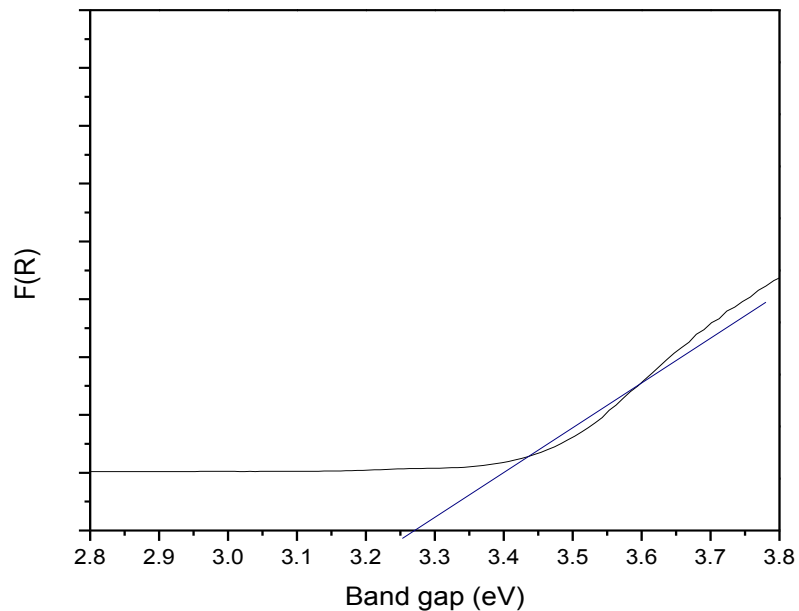


Figura 17. Determinación de energía de ancho de banda prohibida del TiO_2

De esta manera, los valores de E_g obtenidos para estos dos semiconductores depositados en forma de película, indican que su mayor actividad ocurrirá al ser activados bajo luz UV, tal y como se presenta en los materiales preparados en forma de polvos. Por lo que se asume que se mantendrá la sinergia entre ambos materiales al ser empleados como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno a partir de la separación de la molécula de agua.

3.5.1 Determinación de la energía de banda prohibida del SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC en polvo

De la misma manera que en las películas, se obtuvieron para estos, valores de energía de banda prohibida (E_g) de forma analítica empleando el modelo matemático Kubelka-Munk, mostrándose los resultados en la tabla 12.

Tabla 12. Energía de banda prohibida de materiales en polvo.

Clave	Material	Revoluciones (RPM)	Proporción	E_g (eV)
M 1	SiC-TiO ₂	300	80-20	3.1
M 2	SiC-TiO ₂	300	90-10	3.0
M 3	SiC-TiO ₂	450	80-20	3.1
M 4	SiC-TiO ₂	450	90-10	3.0
M 5	TiO ₂ -SiC	300	80-20	3.2
M 6	TiO ₂ -SiC	300	90-10	3.1
M 7	TiO ₂ -SiC	450	80-20	3.2
M 8	TiO ₂ -SiC	450	90-10	3.1

La energía de banda prohibida de los materiales se encuentra en un rango de 3.0 a 3.2 eV, por lo que la absorción de energía por parte de los materiales SiC y TiO₂ será en un espectro de luz UV. Por otro lado, las variaciones son debidas principalmente a la interacción de la muestra en forma

de mezcla de estos compuestos. En la muestra 2 y 4, donde la configuración de la mezcla es SiC-TiO₂, se encuentran con un porcentaje de mayor de SiC el cual posee un Eg de 3.0 eV, mientras que en las muestras 1 y 3, donde existe una relación de 20% en peso de TiO₂, el Eg es de 3.1 eV, por lo que se le atribuye la diferencia al incremento del TiO₂ a la mezcla. De igual manera, se puede observar el mismo fenómeno en las muestras 6 y 8, donde al adicionar una mayor cantidad de SiC disminuye su Eg de 3.2 a 3.1 eV. Aun así, estos materiales preparados por molienda mecánica exhiben un valor de Eg que se puede activar bajo la excitación de los electrones por los fotones contenidos en la luz ultravioleta en todos los casos.

3.6 Caracterización de las películas de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC por Difracción de rayos x

Cada una de las películas depositadas por Sputtering fue analizada por difracción de rayos X. En la figura 18, se muestra el difractograma de una película con la configuración de SiC-TiO₂, donde se puede apreciar que esta es amorfa. Por lo que se asume que en realidad el patrón observado corresponde al sustrato vítreo utilizado. Similar resultado se observó para las películas con la configuración TiO₂-SiC (ver apéndice A).

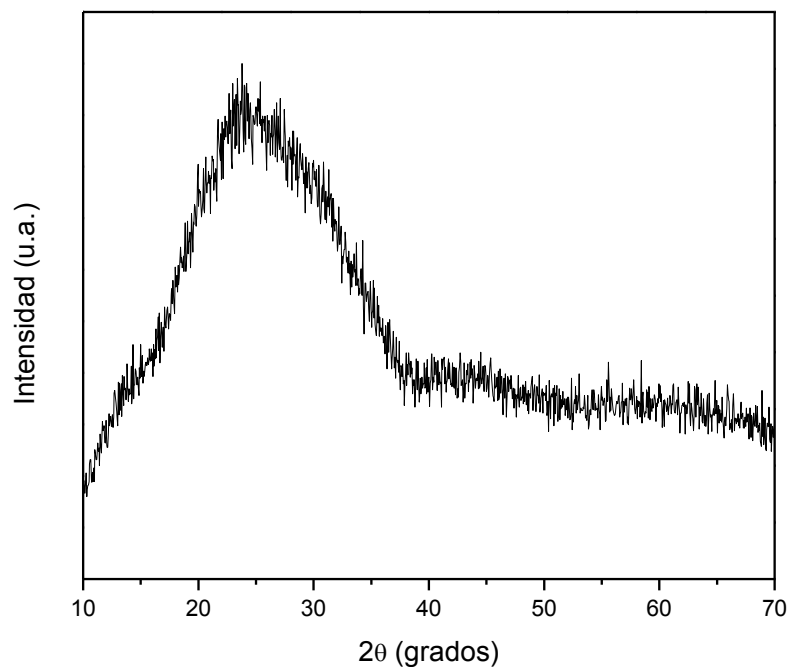


Figura 18. Difractorgrama del compuesto SiC-TiO₂ sin tratamiento térmico

Por otro lado, al tratar térmicamente las películas a 450°C, se observó en el patrón de DRX (figura 19) únicamente la presencia de la fase cristalina del TiO₂ (anatasa, PDF 01-089-4921), además de la fase amorfa del sustrato vítreo. No obstante a pesar del tratamiento térmico realizado, no fue posible detectar la presencia de alguna fase cristalina del SiC.

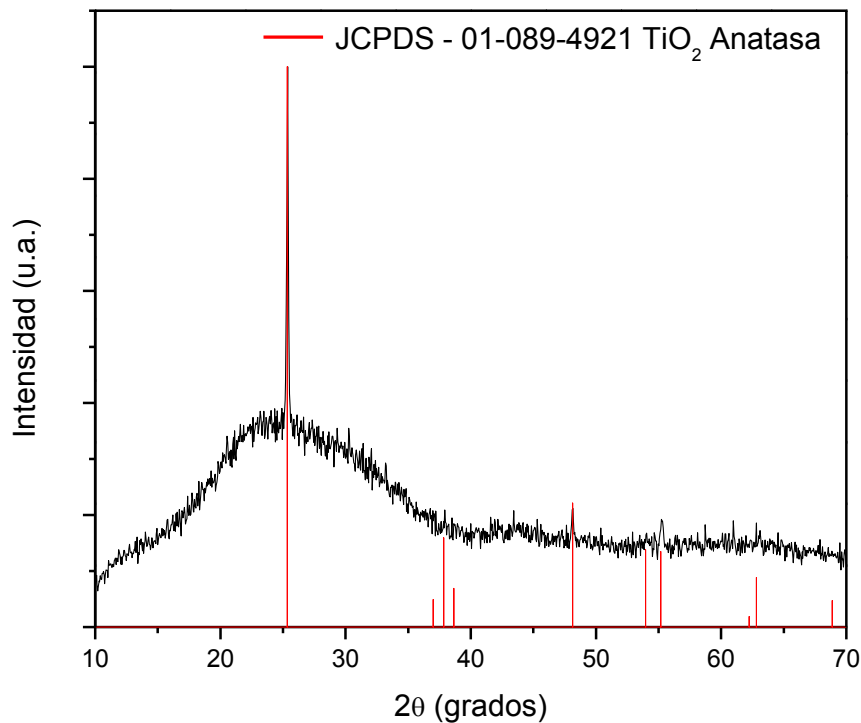


Figura 19. Difractorgrama del compuesto SiC-TiO₂ con tratamiento térmico

3.6.1 Caracterización de los materiales SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, obtenidos mediante molienda mecánica por Difracción de rayos x.

Los patrones de difracción de cada uno de los compuestos de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, es mostrado en la figura 20. En cada uno de los materiales se observan las fases de los compuestos presentes en las mezclas, que son el SiC y el TiO₂. Las reflexiones características del SiC más intensas están presentes en 35°, 60° y 75°, considerándose con esta la fase β -SiC con una estructura cristalina hexagonal primitiva. Por otro lado, las reflexiones concentradas en

25°, 38° y 48°, son características de la fase de anatasa del TiO_2 , el cual tiene una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo.

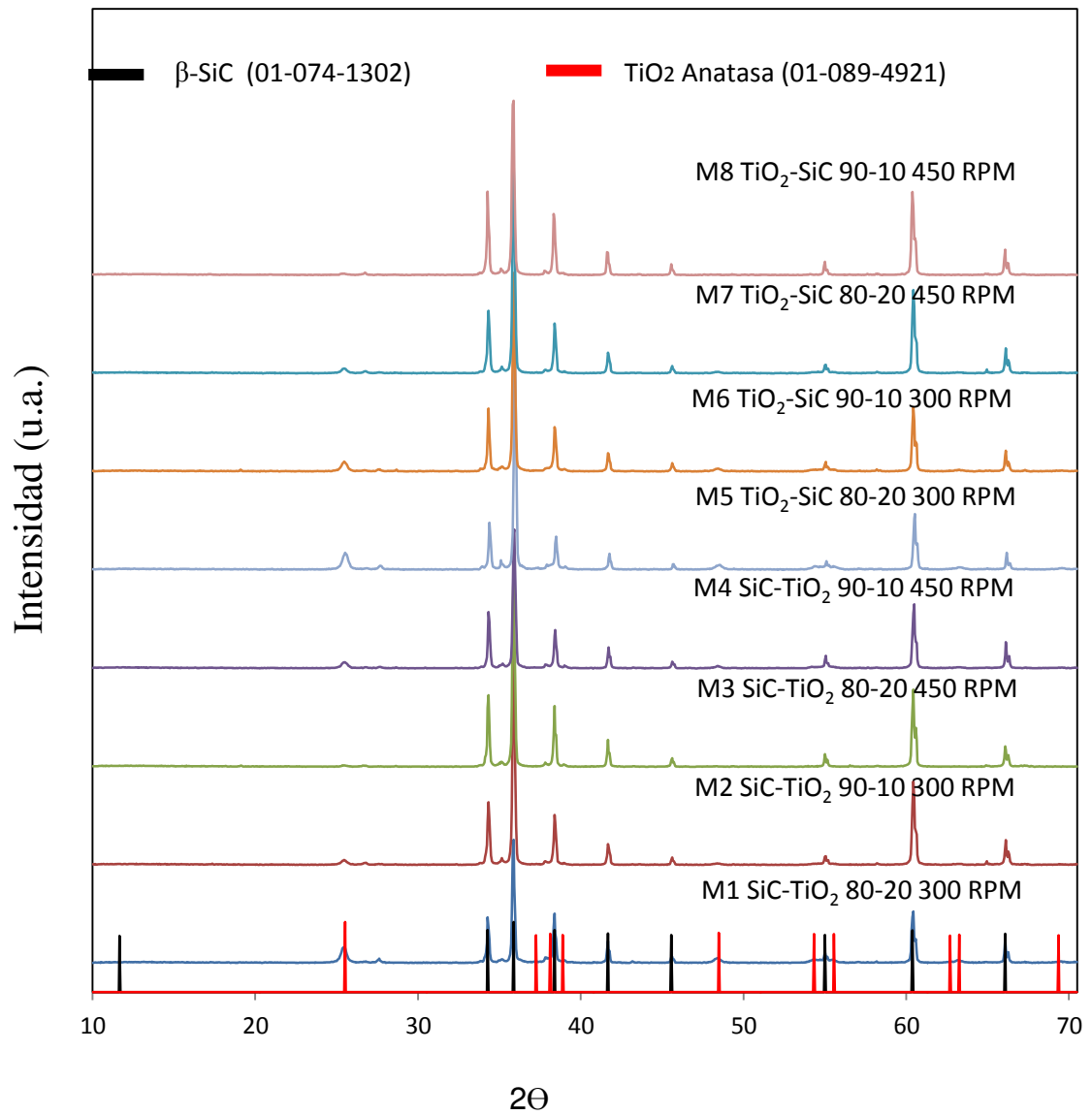


Figura 20. Difractorgrama del compuesto SiC-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiC}$, obtenidos mediante molienda mecánica.

Los materiales obtenidos en forma de polvos por el método de molienda mecánica presentan una alta cristalinidad en comparación con las películas. El tratamiento térmico permitió recrystalizar el TiO_2 obteniéndose la fase pura de la anatasa, esta cristalinidad forma un factor determinante en la actividad fotocatalítica, debido a que al encontrarse con un orden cristalino, el material reduce la capacidad de recombinación de par hueco-electrón.

3.7 Micrografía de las películas de SiC-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiC}$

Previo al depósito de películas de materiales SiC-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiC}$, se analizó la superficie del sustrato vítreo observándose en la figura 21, una superficie lisa por parte del vidrio con algunas impurezas en forma de granos irregulares que forman parte de la morfología del sustrato.

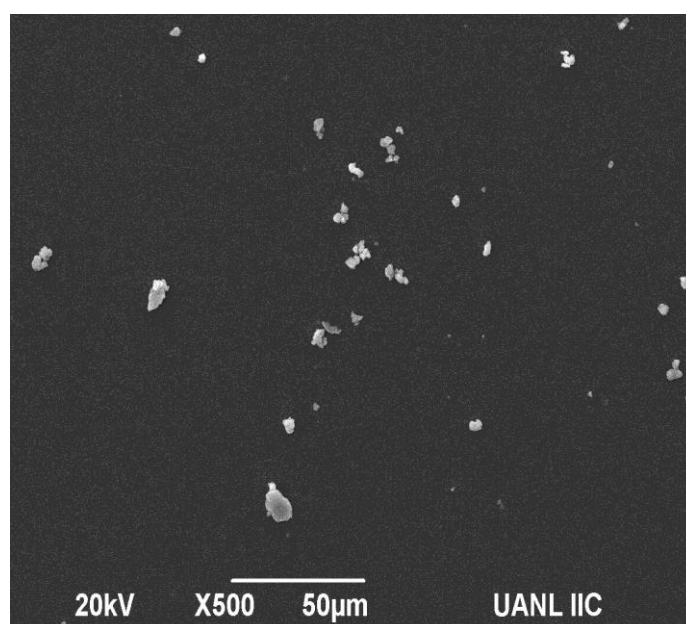


Figura 21. Micrografía de sustrato vítreo.

Al realizar el depósito del SiC- sobre el sustrato, se puede observar una morfología lisa homogénea del que está compuesta con la presencia de algunos granos micro estructurados presentes de manera aleatoria. El mismo caso fue observado de manera similar para el depósito de la película de TiO_2 , como se muestra en la figura 22 (a).

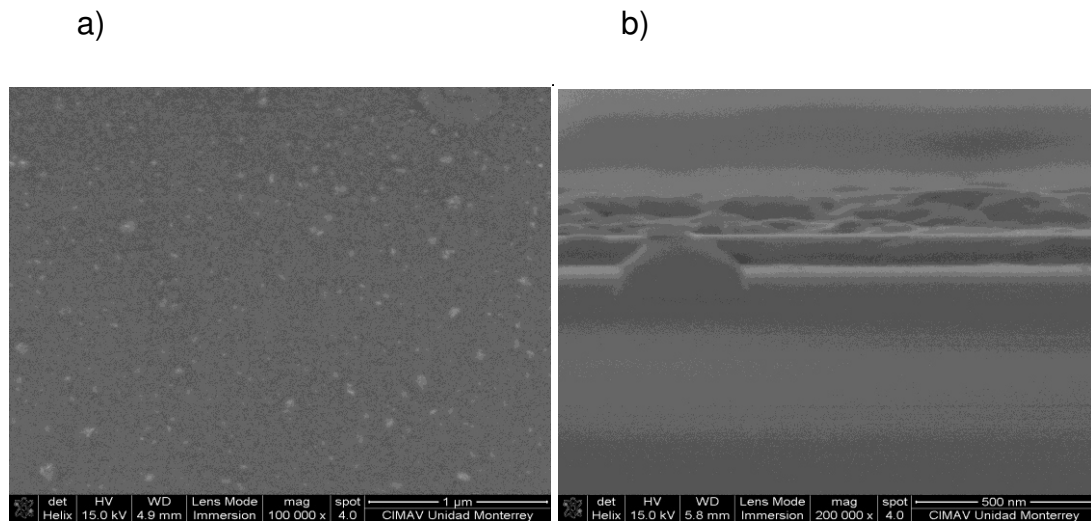


Figura 22. Micrografía de la superficie (a) y transversal (b) de la película de TiO_2 sobre sustrato vítreo.

Sin embargo, en la figura 22 (b) se puede observar que la superficie cuenta con una morfología rugosa y que los granos son realmente parte del sustrato que no fueron recubiertos del todo por el depósito de la película. La homogeneidad de las películas es debida directamente al efecto de depósito por parte de la técnica de Sputtering, donde el material que se desprende de manera uniforme del blanco o target, y se mueve a través del plasma con una dirección definida hasta aloja en el sustrato.

3.7.1 Micrografía de los materiales SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, obtenidos mediante molienda mecánica

En la figura 23, se muestran las micrografías de los materiales provenientes de la molienda mecánica, mediante el uso de la técnica de microscopia electrónica de barrido. En el caso del SiC-TiO₂ podemos observar que el material (a y b), fue recubierto el SiC de una manera homogénea por el TiO₂, esto es debido a que el SiC es mucho más grande que el TiO₂. Por otro lado, los materiales compuestos de TiO₂-SiC (c y d) son materiales donde se tenía una mayor cantidad de TiO₂, lo que ocasionó que este se adhiriera sobre toda la superficie del SiC, lo que será un efecto negativo al ser utilizado como fotocatalizador, debido a que evita la interacción del SiC con la luz.

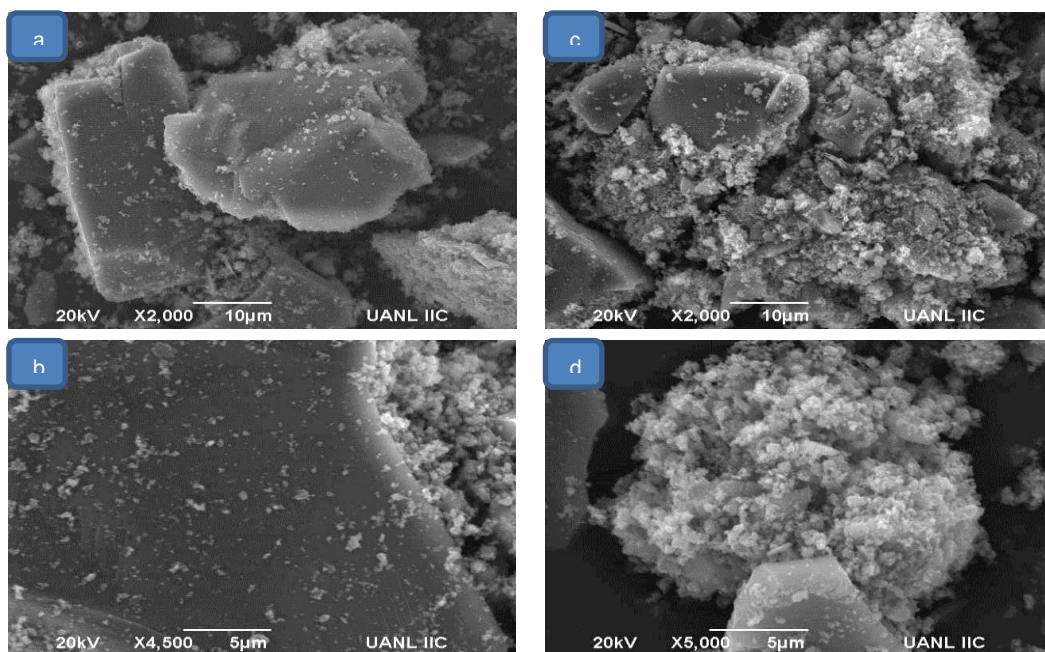


Figura 23. Micrografía de los compuestos SiC-TiO₂ 80-20 M1 a 300 RPM (a y b) y TiO₂-SiC 80-20 M5 a 300 RPM (c y d) en forma de polvos.

La fractura del material es evidente en la figura 24, debido al efecto de las revoluciones al que es sometido el material en la molienda mecánica de alta energía, Las micrografías pertenecen al del material de la M4 a 450 RPM del SiC-TiO₂ 90-10 antes de fracturarse (a) y después de la molienda (b), siendo tomadas a la misma magnitud, muestran que anterior a la molienda la partícula de carburo de silicio era de alrededor 50 μm de diámetro, sin embargo después del proceso de molido, el SiC pasa a tener partículas alrededor de 10-15 μm de diámetro, lo que se espera es una buena actividad fotocatalítica al incrementar el área de contacto entre el material y la solución.

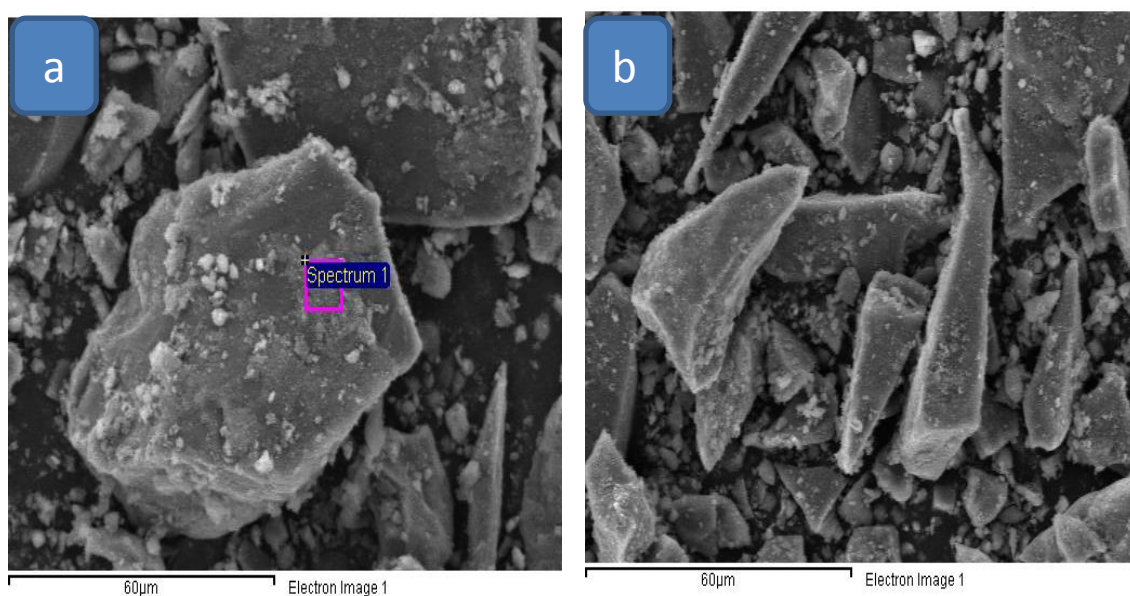


Figura 24 Micrografía de M4 a 450 RPM SiC-TiO₂ 90-10 antes (a), y después de molienda (b).

3.8 Determinación de propiedades eléctricas.

3.8.1 Propiedades eléctricas de las películas SiC y TiO₂.

A través de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), se obtienen los diagramas de Nyquist (Apéndice A) para las películas de SiC (a) y TiO₂ (b), que indican las propiedades eléctricas como la resistencia a la transferencia de carga, la capacitancia y la resistividad de las películas. En el caso de la película de SiC se obtuvo un valor de $3.8 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ y $4.8 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ para el TiO₂. Esto significa que los electrones fotoexcitados del SiC tendrán una menor resistencia al movimiento a través de la película que los del TiO₂ [14].

Para determinar la actividad que tendrán los materiales durante la fotoexcitación de acuerdo a las propiedades eléctricas que presentaron las películas, se obtuvo un diagrama de Mott-Schottky a partir de la capacitancia a diferentes potenciales (Apéndice A). De acuerdo con los resultados obtenidos, la tendencia de capacitancia que tienen las películas, indican un potencial llamado potencial de banda plana o PBP, el cual está relacionado directamente al potencial donde se encuentra la banda de conducción de los materiales. A su vez, la dirección de la pendiente señala la naturaleza del tipo de semiconductor presente. En la película de SiC, se obtiene un valor de PBP de -1.28 V y el TiO₂ presenta un valor de -0.8 V con respecto al electrodo de referencia (Ag/AgCl) [45].

Sin embargo, para la producción de hidrógeno en agua, estos valores fueron convertidos teóricamente a valores de potencial a un electrodo normal de hidrógeno (ENH). En la tabla 13, se muestran las conversiones de los potenciales de banda plana (PBP) o potencial de banda de conducción de los materiales obtenidos del electrodo de Ag/AgCl a ENH en pH 7. Particularmente, en el caso del agua a las condiciones previstas, la reducción de los protones en la solución se encuentra en un potencial de -0.4 eV, lo que indica que ambos materiales presentan un potencial para la reducción del protón en hidrógeno [67].

Tabla 13. Propiedades eléctricas de los materiales depositados por Sputtering

Material	PBP Ag/AgCl (V)	PBP ENH (V)
SiC	-1.28	-1.0
TiO₂	-0.8	-0.5

De acuerdo con la caracterización electroquímica y óptica de las películas de SiC y TiO₂, se construyó el diagrama de estructura de bandas electrónicas considerándose que el potencial de la banda de valencia para cada material es la diferencia entre la energía de banda prohibida (E_g) y el potencial PBP. De acuerdo a los potenciales de banda de conducción obtenidos del EIE, el SiC tiene un potencial más negativo que el TiO₂, los cuales son de -1.0 eV y -0.5 eV, respectivamente, lo que indica que la transferencia eléctrica entre ambos semiconductores será favorecida hacia el estado con un potencial

menos negativo. Por otro lado, los potenciales experimentales obtenidos de banda de valencia del SiC es de 2.1 eV y 2.7 eV para el TiO_2 , es decir, la película de TiO_2 , al ser un semiconductor tipo n, es un material con una mayor densidad de electrones, por lo que en su superficie generará una carga eléctrica negativa por la fotoexcitación y atraerá a los protones para ser reducidos en hidrógeno, mientras que la película de SiC por su naturaleza de ser semiconductor tipo “p”, o un material cuya densidad de estado energético será positiva al presentar una afinidad mayor a transportar huecos que son generados por el TiO_2 [11,38,41]. Este comportamiento es conocido como un acoplamiento de bandas electrónicas o heterounion de propiedades eléctricas (figura 25) [9].

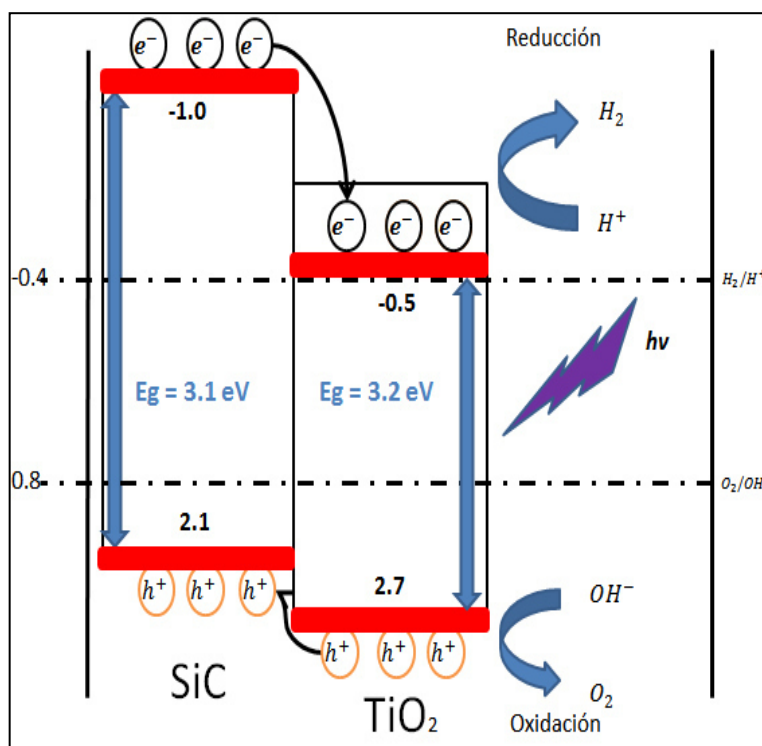


Figura 25. Diagrama de estructura de bandas para la determinación de reacción de fotocatalisis.

Por otro lado, al someter las películas a una emisión de luz solar simulada se observa que cada una presenta una respuesta diferente de fotocorriente generada durante este proceso. En el caso del TiO_2 , se aprecia que la fotocorriente generada es menor a $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ al ser irradiada por la luz UV, y ésta se mantiene estable durante el análisis realizado en una hora (figura 26). Asimismo, esta prueba de “on/off” permitió corroborar la alta recombinación del par hueco-electrón que presenta este material al ser irradiado con luz UV, lo que es debido a su alto valor de energía de banda prohibida y su alta resistividad al paso de la corriente [68], y que fue evidenciada en este caso por la rapidez con la que el sistema se estabiliza durante la relajación.

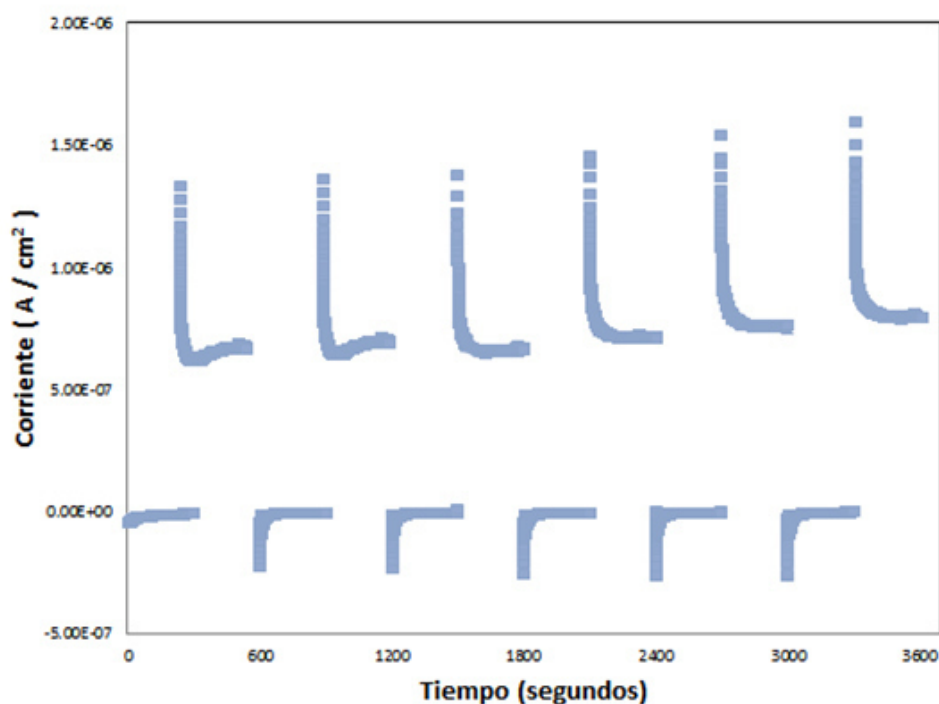


Figura 26. Fotocorriente generada por el TiO_2 en forma de película

A su vez, el SiC muestra una continua generación de fotocorriente en las pruebas “on/off”, donde se puede apreciar que no se tiene una estabilidad del sistema durante el periodo de relajación (figura 27), favoreciendo una menor recombinación del par hueco-electrón. Asimismo, se puede asumir que la inestabilidad presentada por el SiC puede ser debida a la probable oxidación parcial que pudiera estar sufriendo este material en su superficie [37].

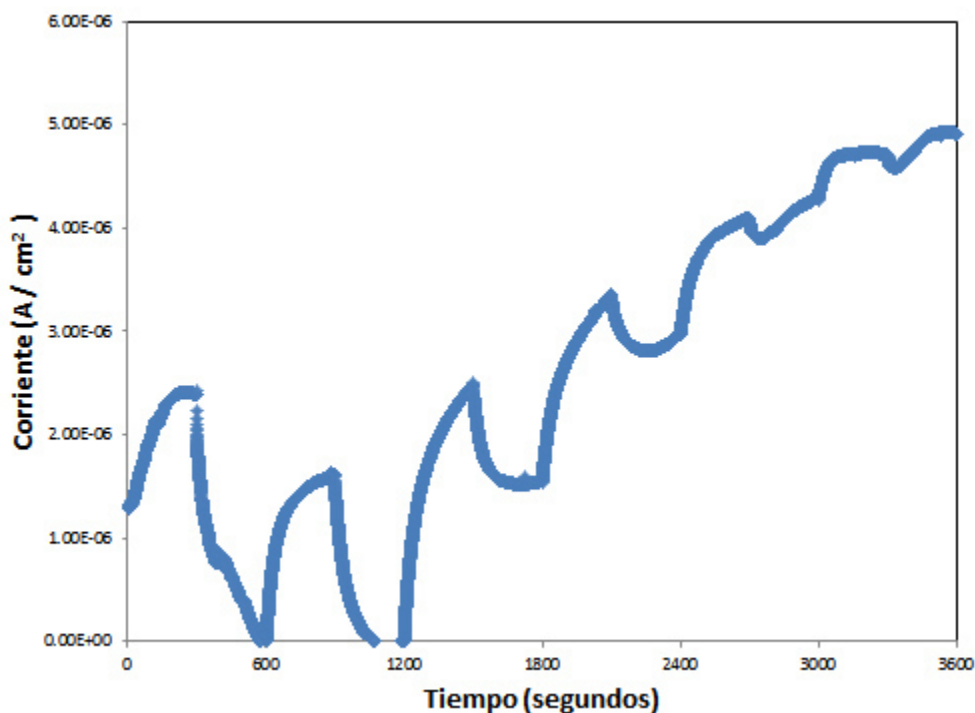


Figura 27. Fotocorriente generada por el SiC en forma de película.

Por otra parte, al analizar las películas con la configuración SiC-TiO₂ (Figura 28), se observó que presentan una mayor fotocorriente generada al ser expuestas a la luz UV en comparación a los compuestos de manera individual. En este caso, se obtuvo una densidad de corriente de 4 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$, y además el

sistema mostró una buena estabilidad en las pruebas “on/off” durante todo el proceso [13,66,67].

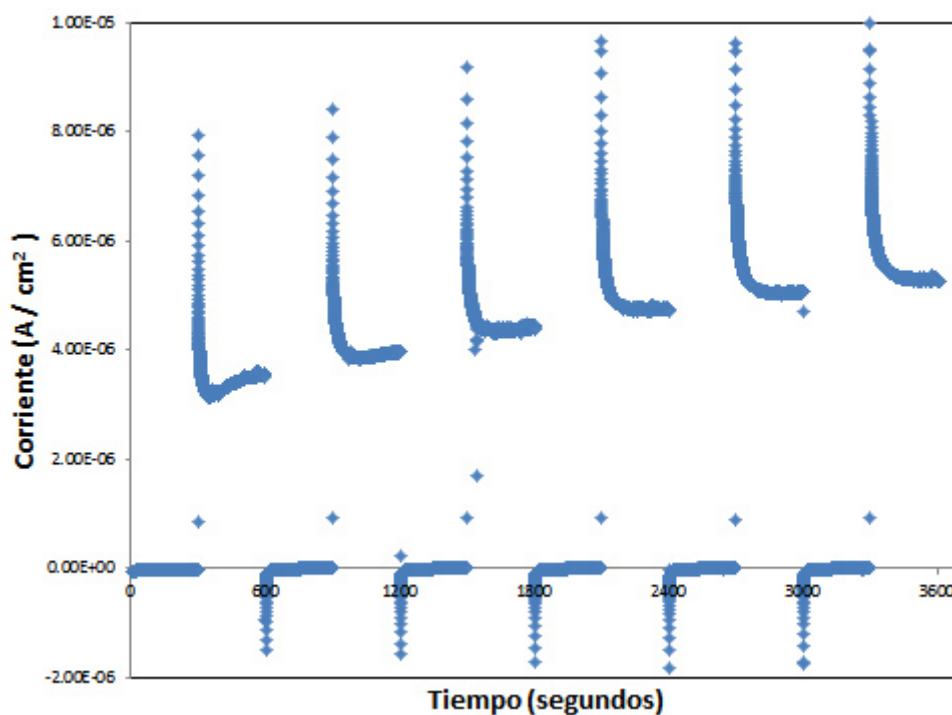


Figura 28. Fotocorriente generada por el SiC-TiO₂ en forma de película.

De acuerdo a estos resultados, se puede asumir que estas películas presentan una menor recombinación del par hueco-electrón, lo que favorecerá su actividad en los procesos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos.

3.8.2 Propiedades eléctricas de los materiales en polvo SiC y TiO₂.

Las propiedades eléctricas de los semiconductores SiC y TiO₂ en forma de polvo se obtuvieron mediante los diagramas de Nyquist (Apéndice A),

mostrando valores similares a los obtenidos por las películas. En el caso del SiC se obtuvo una resistividad de $1.8 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ y $2.5 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ para el TiO_2 , los cuales son menores a los de películas, indicando que los electrones y huecos generados por la fotoexcitación tendrán una menor resistencia al movimiento a través de la partícula que los materiales depositados en forma de película [19,41,45]

De igual manera, la determinación de la actividad que tendrán los materiales en polvo, de acuerdo a las propiedades eléctricas, se obtuvo un diagrama de Mott-Schottky a partir de la capacitancia a diferentes potenciales, (Apéndice A). De acuerdo a la tendencia de capacitancia que tienen los materiales en polvo, indican un PBP para el SiC de -1.31 V y el TiO_2 con un valor de -0.8 V con respecto al electrodo de referencia (Ag/AgCl) [45]. Del mismo modo, estos valores fueron convertidos teóricamente a valores de potencial a un electrodo normal de hidrógeno (ENH). Particularmente, en el caso del SiC en polvo se obtuvo un valor de PBP de -1.0 V y del TiO_2 -0.5 V [16].

De acuerdo con la caracterización electroquímica y óptica del SiC y TiO_2 en forma de polvo, se observa que al igual que en las películas, los potenciales de banda de conducción obtenidos para el SiC es más negativo que el TiO_2 , lo que indica que la transferencia de electrones entre ambos semiconductores será favorecida hacia el TiO_2 , debido a que este cuenta con el estado con un potencial menos negativo. Por otro lado, los potenciales experimentales

obtenidos de banda de valencia fueron ligeramente más positivos a los de las películas, en el caso del SiC es de 2.2 eV y 2.8 eV para el TiO₂, por lo que se espera que la mezcla de estos semiconductores presenten el mismo fenómeno de acoplamiento de bandas.

3.9 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol

3.9.1 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol empleando películas de SiC-TiO₂ bajo luz UV.

En la figura 29, se observa que la reacción de reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol, no sufrió ningún cambio durante el proceso de fotólisis, es decir, no se observaron variaciones significativas al llevar a cabo la reacción en presencia de luz UV durante 5 horas. En este caso, se observa que las bandas de absorción detectadas a 315 y 400 nm, corresponden al p-Nitrofenol y al p-Fenolato, respectivamente. La presencia de p-Fenolato (especie intermediaria hacia la transformación a p-Aminofenol), es ocasionada por el cambio de pH que sufre la solución por la adición del sulfito de sodio (de pH = 4 a pH = 9), el cual actúa como un agente reductor y desestabiliza al p-Nitrofenol. A su vez, los iones sulfito (SO₃) presentan una absorbancia particular en un rango de 200 a 270 nm, sobreponiéndose a la que presentan los anillos aromáticos del p-Nitrofenol, cuya absorbancia se encuentra cercana a los 250 nm [60], y que se representan también en esta figura.

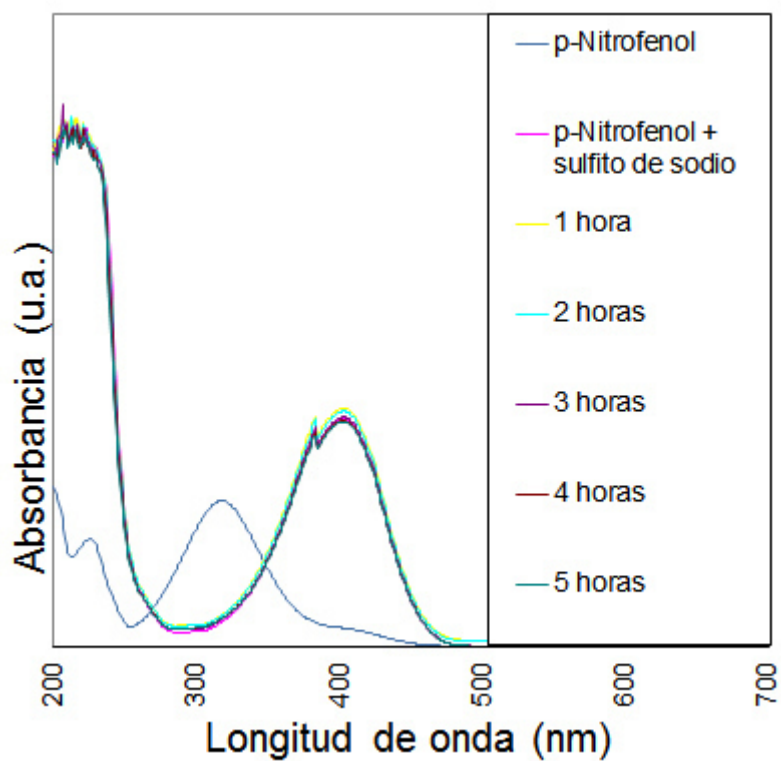


Figura 29. Prueba de fotólisis de la reducción de p-Nitrofenol con Na_2SO_3 .

Por otro lado, al agregar el fotocatalizador SiC-TiO₂ 80-20 y 90-10 en forma de película a esta solución y comenzar a irradiarla con luz UV, se observó que las bandas características de absorción de p-Fenolato (400 nm) y de los iones sulfito de sodio (200-270 nm) van disminuyendo durante la reacción fotocatalítica. Ver figura 30.

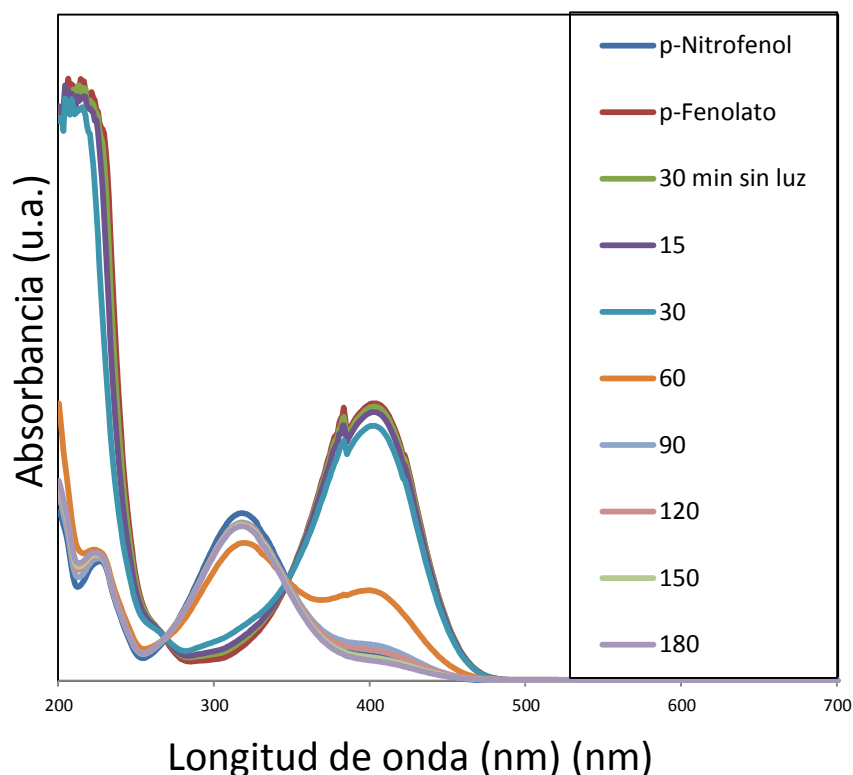


Figura 30. Reacción fotocatalítica de la película SiC-TiO₂ 80-20

Este resultado permite suponer que se está llevando a cabo la reducción del p-Nitrofenol a p-Aminofenol, cuya presencia debería ser detectada por la banda de absorción a 300 nm, sin embargo en nuestro caso no fue posible detectar dicha banda. Esto es debido a la presencia del p-Nitrofenol que enmascara la absorbancia del p-Aminofenol en un medio ácido. De igual manera, se llevó a cabo el análisis de FT-IR, donde la detección del grupo funcional amino (NH₂). En la figura 31 se aprecia que la disminución del grupo nitro (2300-2400) y la aparición del grupo amino (3300-3500) al final de la reacción fotocatalítica.

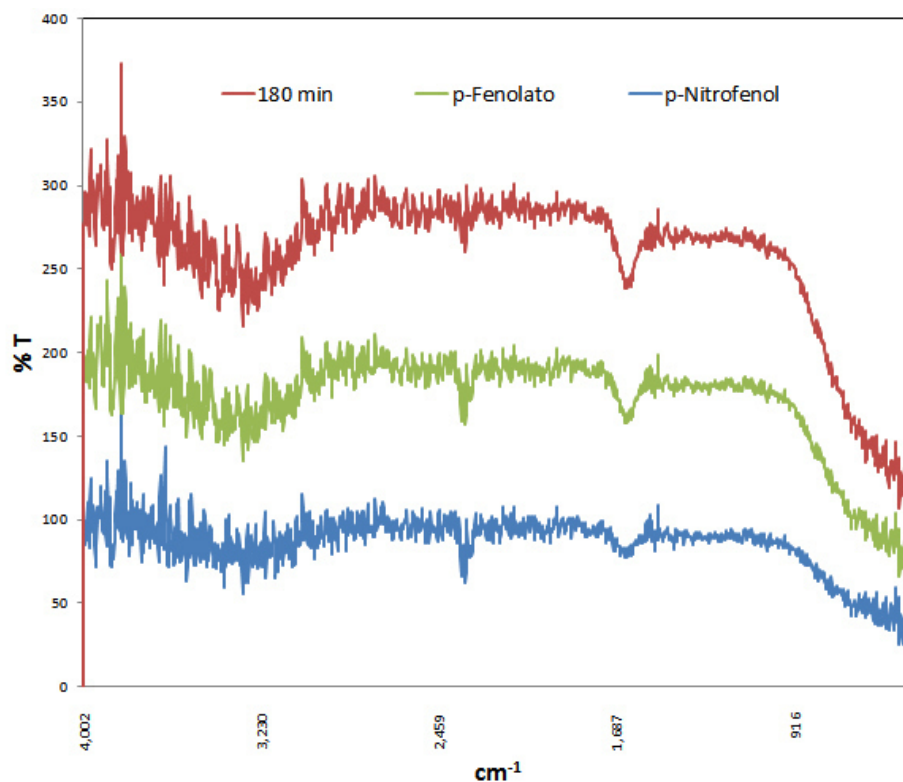


Figura 31. Análisis de FT-IR de la reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol

De acuerdo con los datos obtenidos de las curvas de absorbancia para cada uno de los compuestos (p-Nitrofenol, p-Aminofenol y p-Fenolato), se determinó la relación en porcentaje que se encuentra cada uno (ver tabla 14)

Tabla 14. Relación de p-Aminofenol, p-Nitrofenol y p-Fenolato producto de la reacción fotocatalítica utilizando las películas de SiC-TiO₂.

Tiempo (min)	% p-Aminofenol	% p-Nitrofenol	% p-Fenolato	Total
0	0	13	87	100
30	1	17	83	100
60	26	44	29	100
90	37	51	12	100
120	39	51	10	100
150	42	50	8	100
180	44	50	7	100

Los datos mostrados en la tabla anterior fueron obtenidos a partir de cada una de las curvas de absorbancia de la reacción de reducción de p-Nitrofenol a p-Aminofenol. En el Apéndice B se muestra de forma detallada la determinación de cada uno de los compuestos con respecto al tiempo.

3.9.2 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol empleando películas de TiO_2 -SiC bajo luz UV.

En la figura 32 se muestra el comportamiento fotocatalítico de las películas con la configuración TiO_2 -SiC con una relación de 80-20 y 90-10 conforme al peso. Se puede apreciar un comportamiento similar, al obtenido para las películas de SiC- TiO_2 . Sin embargo, en este caso, la reversibilidad de la reacción se llevó a cabo de manera más lenta. Al igual que en el caso anterior, tampoco fue posible detectar la presencia del p-Aminofenol debido a que la presencia del p-Nitrofenol por el cambio de pH en la solución, lo que enmascara su absorbancia.

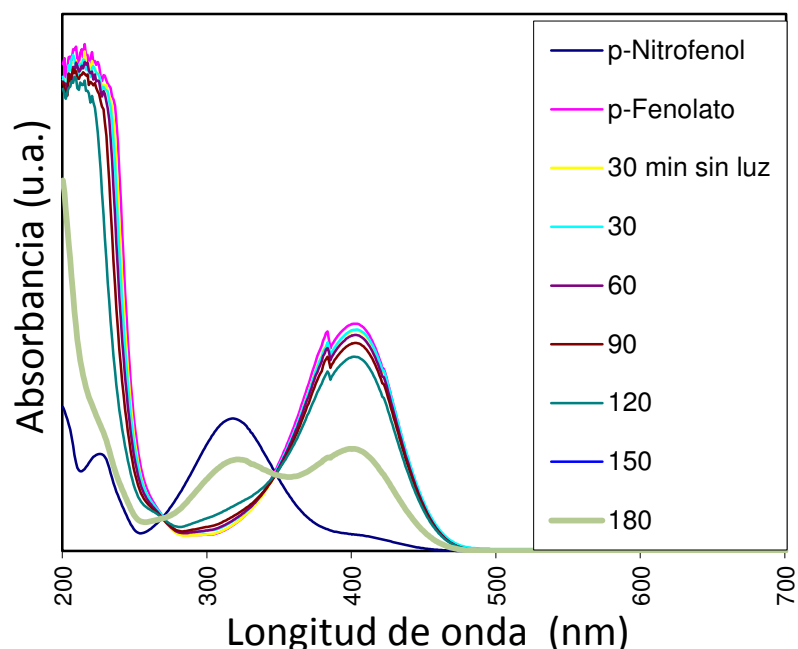


Figura 32. Reacción fotocatalítica de la película $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ 90-10

De igual manera, la proporción de cada uno de los compuestos en la reacción fotocatalítica fue determinada a través del análisis de los datos de sus bandas de absorción, y que se muestran en la tabla 15. Estos resultados muestran una menor cantidad de p-Aminofenol formado (23% vs 44% al utilizar el $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ y SiC-TiO_2 como fotocatalizadores, respectivamente). Con ello, se puede inferir que la configuración de las películas juega un papel importante en su actividad catalítica, mostrando que en este caso la configuración SiC-TiO_2 es más activa que la configuración $\text{TiO}_2\text{-SiC}$.

Tabla 15. Relación de p-Aminofenol, p-Nitrofenol y p-Fenolato producto de la reacción fotocatalítica utilizando las películas de TiO₂-SiC.

Tiempo (min)	% p-Aminofenol	% p-Nitrofenol	% p-Fenolato	Total
0	0	9	91	100
30	1	11	88	100
60	3	11	86	100
90	4	13	83	100
120	5	17	77	100
150	23	36	41	100
180	23	36	41	100

3.9.3 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol bajo luz UV, empleando los materiales SiC-TiO₂ en forma de polvo.

Por otro lado, al utilizar los materiales en forma de polvo obtenidos por la molienda mecánica en la composición de SiC-TiO₂ (80-20 y 90-10 relación en peso), se encontró que al llevar a cabo la reducción de p-Nitrofenol a p-Aminofenol, la banda de absorción del p-Fenolato disminuye ligeramente indicando la transformación a p-Aminofenol (Figura 33). A su vez, se observa que en la banda de absorción presente en el intervalo de 200-270 nm correspondiente al Na₂SO₃, disminuye por la oxidación de éste a Na₂SO₄.

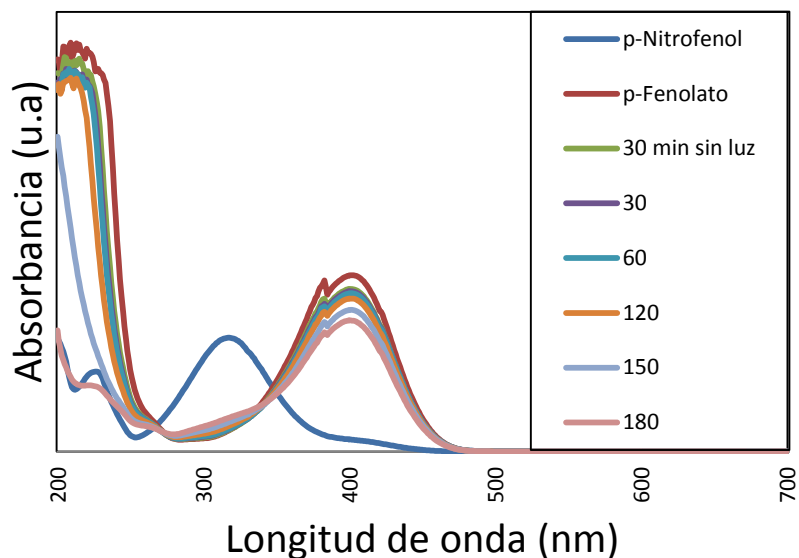


Figura 33. Reacción fotocatalítica de los materiales de polvo, SiC-TiO₂ 80-20 obtenidos en molienda mecánica de alta energía.

En este caso, la disminución de las curvas de absorbancia ocurre de manera gradual, presentando a su vez una ligera variación en el pH (pH 9 a 7), lo que permite que exista, además de la formación del p-Aminofenol, una reversibilidad del p-Fenolato a p-Nitrofenol. Asimismo, en la tabla 16 se muestra la proporción determinada de cada uno de los compuestos a partir de los datos de absorbancia durante la reacción fotocatalítica.

Tabla 16. Relación de p-Aminofenol, p-Nitrofenol y p-Fenolato producto de la reacción fotocatalítica utilizando los materiales SiC-TiO₂ en forma de polvo.

Tiempo (min)	% p-Aminofenol	% p-Nitrofenol	% p-Fenolato	Total
0	0	10	90	100
30	8	11	82	100
60	8	11	81	100
90	10	12	78	100
120	9	13	78	100
150	13	14	72	100
180	16	17	67	100

3.9.4 Reducción fotocatalítica del p-Nitrofenol a p-Aminofenol bajo luz UV, empleando los materiales TiO₂-SiC en forma de polvo.

Asimismo, el empleo de los materiales en TiO₂-SiC (80-20 y 90-10, proporción en peso), presentan una ligera disminución en la banda de absorbancia del p-Fenolato (400 nm) y la formación de una banda de absorbancia en un intervalo de 300 a 315 nm, indica la formación del p-Aminofenol y del p-Nitrofenol (figura 34), este último enmascarando la banda de absorbancia del p-Aminofenol.

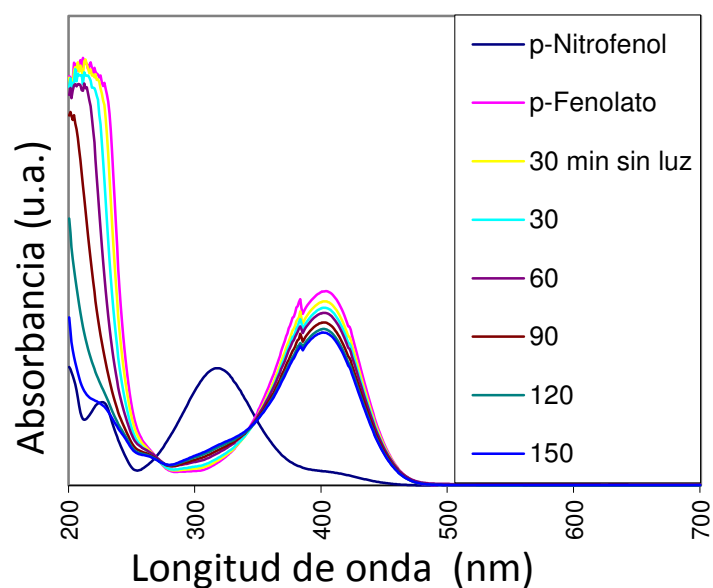


Figura 34. Reacción fotocatalítica de los materiales de polvo, $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ 90-10 obtenidos en molienda mecánica de alta energía.

En la tabla 17 se muestra la proporción determinada de cada uno de los compuestos a partir de los datos de absorbancia durante la reacción fotocatalítica.

Tabla 17. Relación de p-Aminofenol, p-Nitrofenol y p-Fenolato producto de la reacción fotocatalítica utilizando los materiales SiC-TiO_2 . en forma de polvo.

Tiempo (min)	% p-Aminofenol	% p-Nitrofenol	% p-Fenolato	Total
0	0	10	90	100
30	2	11	87	100
60	3	12	85	100
90	5	15	80	100
120	7	16	77	100
150	7	18	75	100

De acuerdo con los resultados anteriormente mostrados, es claro que los fotocatalizadores desarrollados en este trabajo tanto en polvo como en película pueden ser considerados como posibles candidatos para llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno a partir del rompimiento de la molécula de agua, siendo más efectiva en la configuración SiC-TiO₂, tanto para los materiales en polvo como los depositados en película. Lo anterior debido a que en todos los casos se logró la obtención de p-Aminofenol a partir de la reducción del p-Nitrofenol (Ver figura 35), que se puede considerar una reacción indirecta para la producción de hidrógeno debido a que la obtención del p-Aminofenol involucra una mayor cantidad de electrones y protones para su formación en comparación a los necesarios para la obtención de hidrógeno a partir de agua.

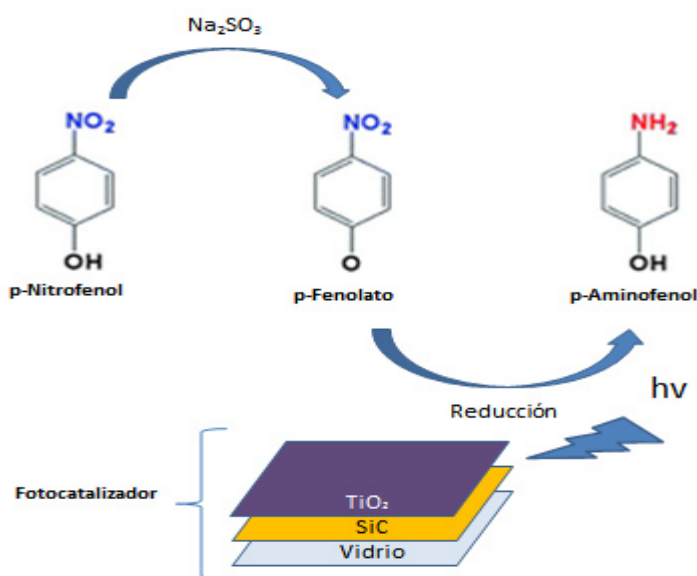


Figura 35. Esquema de la reducción de p-Nitrofenol a p-Aminofenol bajo luz UV, utilizando las películas SiC-TiO₂ como fotocatalizador.

3.10 Producción de hidrógeno vía fotocatalítica

3.10.1 Generación de hidrógeno bajo luz UV empleando como fotocatalizadores los compuestos de SiC-TiO₂ en forma de película por Sputtering.

En la figura 36, se muestran los resultados obtenidos al utilizar las películas de SiC-TiO₂ (90-10 y 80-20 en proporción en peso), así como las películas de SiC y TiO₂, como material activo en la reacción de producción de hidrógeno a partir del rompimiento de la molécula del agua vía fotocatálisis. Se puede apreciar que las películas de SiC-TiO₂ 90-10 y 80-20, generaron una cantidad de 467 y 2419 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ después de 3 horas de reacción bajo luz UV, respectivamente. Mientras que al utilizar las películas de SiC y el TiO₂ de manera individual se logró producir 2 y 1266 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, bajo las mismas condiciones, respectivamente. En base a estos resultados, se puede decir que la adición del TiO₂ a la superficie del SiC en forma de película, funcionaliza a este último para incrementar su actividad fotocatalítica, logrando alcanzar incluso una producción de hidrógeno mayor a la obtenida al emplear únicamente la película de TiO₂ como fotocatalizador. Esto indica que se está presentando una sinergia entre las películas, favoreciendo la actividad de ambas, tal y como ha sido reportado para estos mismos materiales cuando son empleados en forma de polvos [32,36,38–40,43].

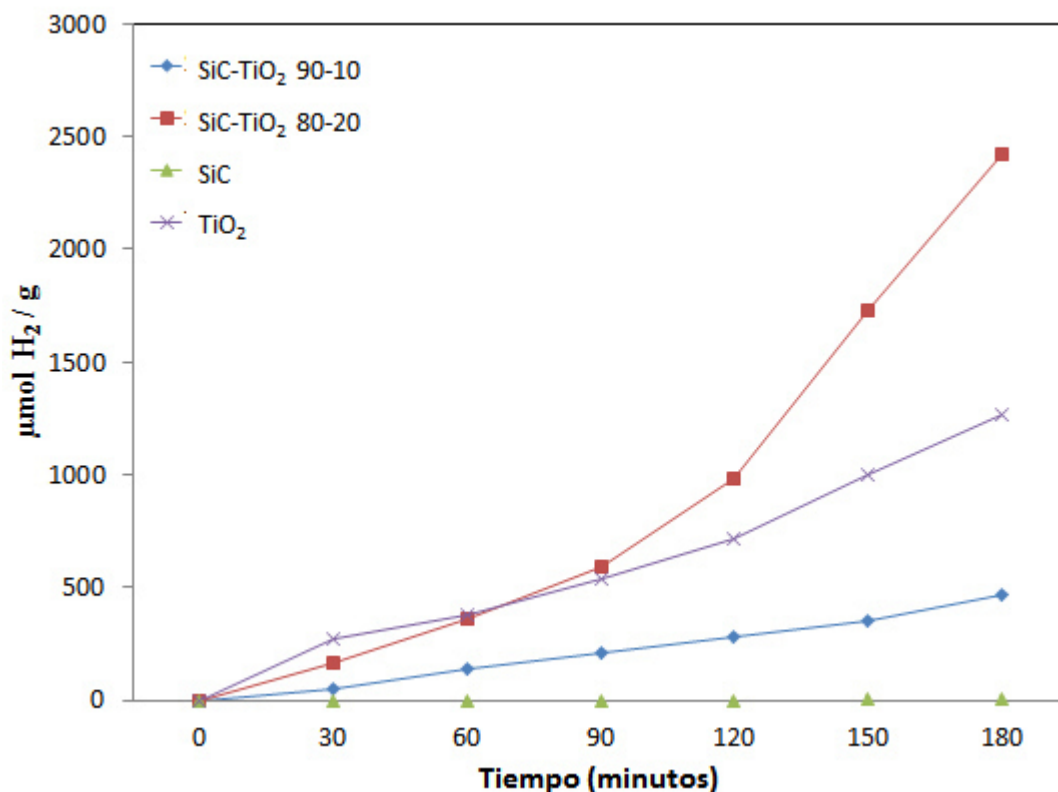


Figura 36. Gráfico representativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante el uso de películas SiC-TiO₂.

A diferencia de los materiales utilizados como fotocatalizadores en forma de polvo, las películas muestran mayor estabilidad química, y al estar soportadas una sobre otra se tiene una combinación de propiedades fisicoquímicas y eléctricas que proporcionan un mejor aprovechamiento de la luz recibida.

Este comportamiento es debido al acoplamiento de las bandas electrónicas que se genera al combinar ambas películas, ya que esto permite la formación de una heterounión por parte de los semiconductores SiC y TiO₂, lo

que provoca una reducción en la recombinación del par hueco-electrón del TiO_2 , mejorando su actividad fotocatalítica.

3.10.2 Generación de hidrógeno bajo luz UV empleando como fotocatalizadores los compuestos de TiO_2 -SiC en forma de película por Sputtering

Con la finalidad de determinar el efecto del orden de las películas depositadas y su evaluación en las pruebas fotocatalíticas de producción de hidrógeno, se llevaron a cabo las pruebas utilizando las películas con la configuración TiO_2 -SiC como fotocatalizador. En la figura 37, se puede observar que ninguna de las dos películas con esta configuración logró superar la producción de hidrógeno obtenida al utilizar la película de TiO_2 ($1266 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$), ya que se obtuvieron 926 y $230 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, para las películas de TiO_2 -SiC 90-10 y 80-20, respectivamente, después de 3 horas de reacción. Sin embargo, estas cantidades son muy superiores a la cantidad de hidrógeno obtenida por la película de SiC ($2 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$), es decir que se presenta de igual manera la funcionalización de la película del SiC por la presencia del TiO_2 . La explicación del porque la actividad del TiO_2 -SiC es menor que la del SiC- TiO_2 , es debido a las propiedades eléctricas y ópticas del SiC, ya que al encontrarse en la superficie genera un menor aprovechamiento de la energía proveniente de la luz.

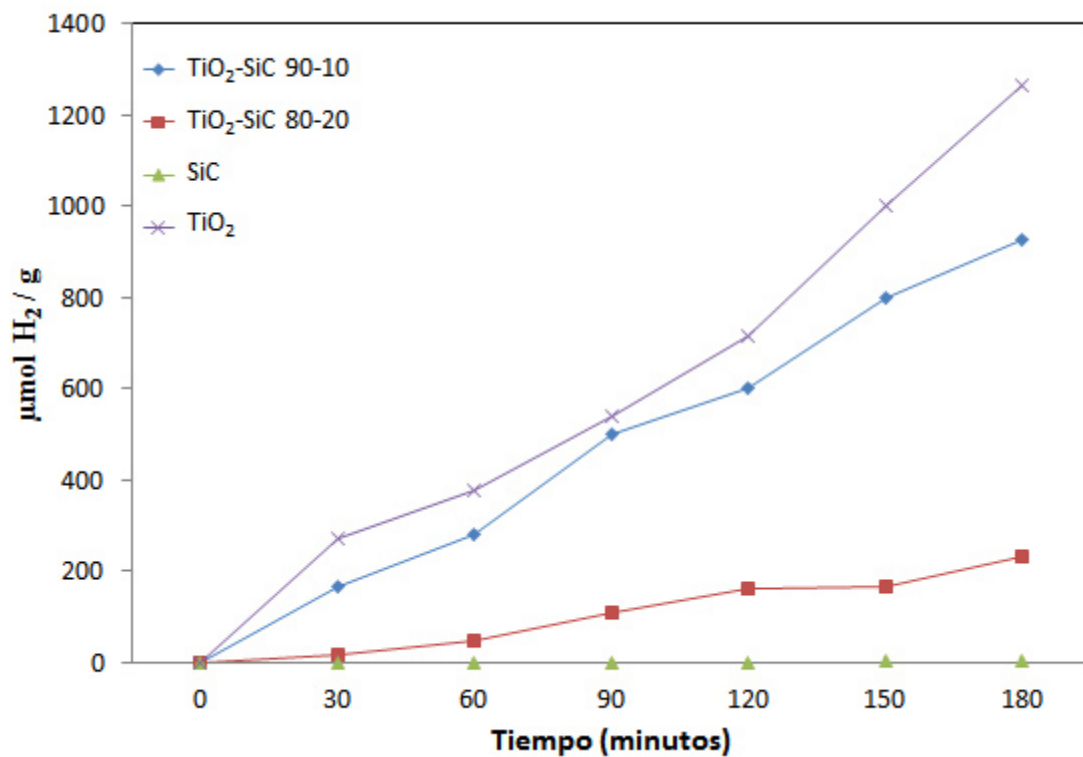


Figura 37. Gráfico representativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante el uso de películas TiO₂-SiC.

En la tabla 18, se muestran a manera de resumen los resultados de la producción de hidrógeno utilizando como fotocatalizadores las películas preparadas con estos dos materiales, donde se puede apreciar claramente que la película SiC-TiO₂ 80-20 presenta la mejor actividad en esta reacción..

Tabla 18. Tabla comparativa de la producción de hidrógeno después de 3 horas de reacción bajo luz UV utilizando como fotocatalizadores películas preparadas de SiC y TiO₂.

Material	Relación (%)	Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$)
SiC	100	2
TiO ₂	100	1266
SiC-TiO ₂	80-20	2419
SiC-TiO ₂	90-10	467
TiO ₂ -SiC	80-20	230
TiO ₂ -SiC	90-10	926

3.10.3 Estabilidad química de las películas de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica

La estabilidad química de las películas fue determinada al reutilizarlas como material activo durante 4 ciclos de reacción en el sistema de producción de hidrógeno vía fotocatálisis (figura 38). Se encontró que al reutilizar la película SiC-TiO₂ (90-10), se obtuvieron valores de producción de hidrógeno de 467, 491, 550 y 506 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, para el primero, segundo, tercero y cuarto ciclo, respectivamente. En este caso se observa un ligero incremento en el segundo y tercer ciclo, sin embargo en el cuarto ciclo disminuye manteniéndose aún una producción mayor a la del primer ciclo. Esto podría ser atribuido al error humano durante la manipulación del sistema de reacción, ya que antes de iniciar cada

experimento el sistema era desmontado en su totalidad para su limpieza. Sin embargo, de acuerdo a que los resultados se observa que presentan un comportamiento similar se puede asumir que el sistema estable químicamente manteniendo una producción de hidrógeno similar después de 4 ciclos.

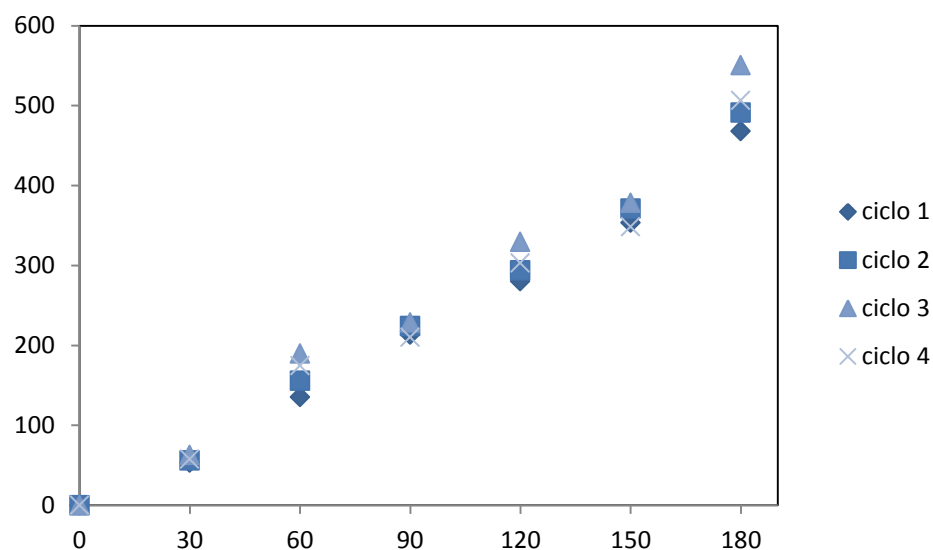


Figura 38. Gráfico representativo de la reutilización de las películas SiC-TiO₂ 90-10 en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.

De igual manera, en la figura 39, las películas SiC-TiO₂ 80-20 muestran una generación de hidrógeno de 2420, 2540, 2591 y 2435 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, observando que existe una mínima variación al ser reutilizada la misma película en la reacción. Esto reitera que las películas con la configuración SiC-TiO₂ son altamente estables químicamente y su actividad permanecerá constante con forme sean utilizadas como fotocatalizadores.

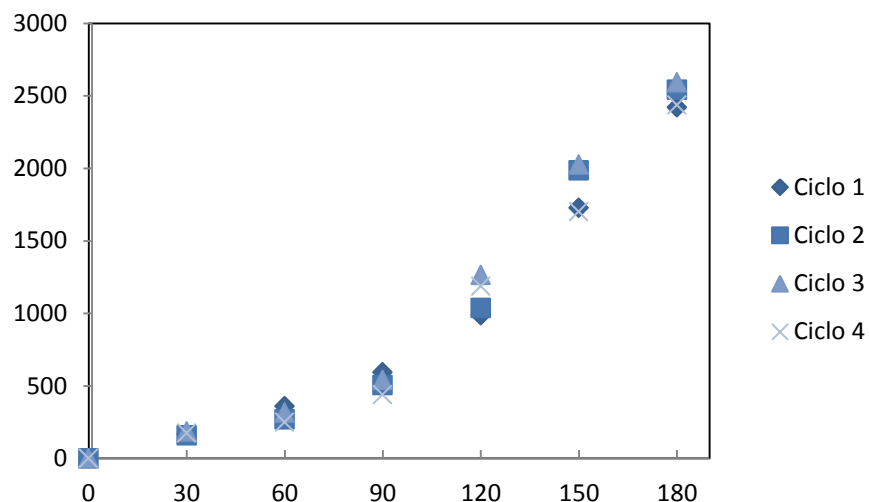


Figura 39. Gráfico representativo de la reutilización de las películas SiC-TiO₂ 80-20 en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.

Por otra parte, en la figura 40, se observa que las películas con la configuración TiO₂-SiC presentan una disminución de casi un 30 % en la producción de hidrógeno siendo de 926 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ en el primer ciclo, 852 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ en el segundo, 784 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ en el tercero y 635 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ en su cuarto ciclo como fotocatalizador, suponiendo que conforme se utiliza como material activo de manera continúa su actividad fotocatalítica va disminuyendo en la reacción de fotocatálisis, pudiendo ser atribuido a la supuesta oxidación parcial de la superficie de la película del SiC, además .principalmente a la combinación de otros factores como la disminución de sitios activos del TiO₂ por el SiC en la superficie de la película, la menor transmitancia que presenta la película de SiC.

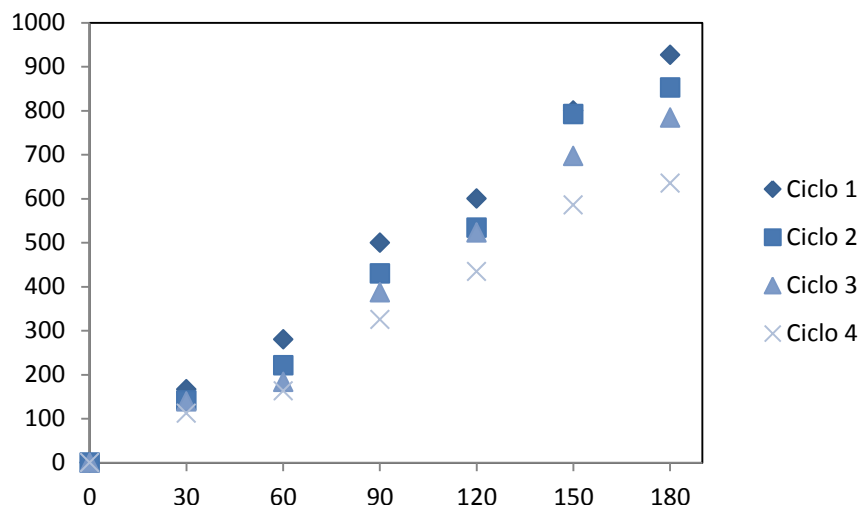


Figura 40. Gráfico representativo de la reutilización de las películas TiO₂-SiC 90-10 en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.

Asimismo, la película TiO₂-SiC 80-20 se muestra un comportamiento similar, observándose que en el primer ciclo se obtiene una producción de hidrógeno de 230 μmol H₂ g⁻¹, 200 μmol H₂ g⁻¹ en el segundo, 144 μmol H₂ g⁻¹ en el tercero y 102 μmol H₂ g⁻¹ en su cuarto ciclo como fotocatalizador (figura 41), encontrando que la disminución de su actividad fotocatalítica es de casi el 50 % de acuerdo a los valores obtenidos, por lo que se considera que esto se encuentra directamente relacionado a la mayor cantidad de SiC depositado en la superficie, que al recubrir el TiO₂ disminuye los sitios activos del TiO₂ en mayor proporción que el TiO₂-SiC 90-10, y también se supone que el efecto de oxidación parcial de la superficie de la película de SiC es mayor, por lo que la producción de hidrógeno será mucho menor.

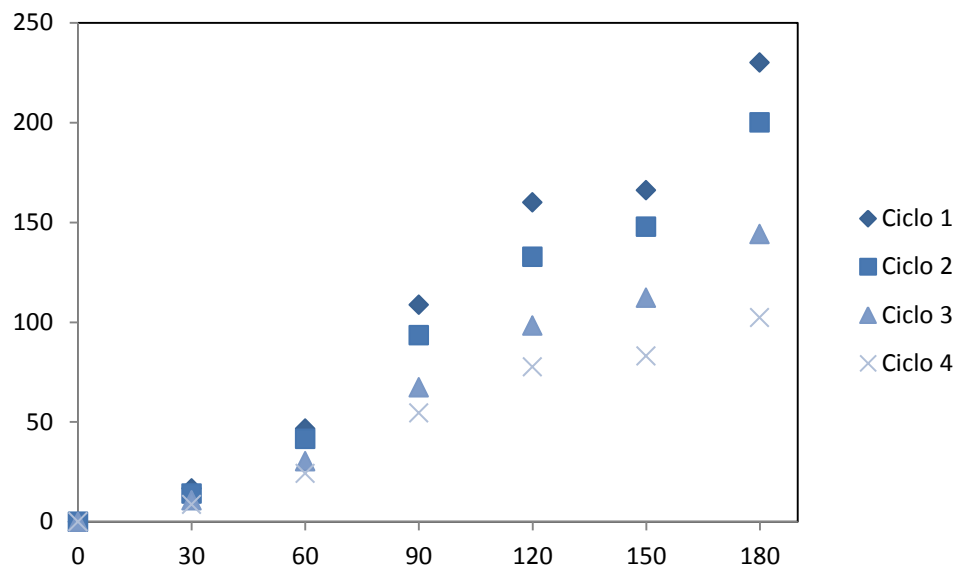


Figura 41. Gráfico representativo de la reutilización de las películas TiO₂-SiC 80-20 en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.

Esto es un indicativo claro que las películas con la configuración TiO₂-SiC no mantendrán su actividad durante ciclos de reutilización, mientras que las películas con la configuración SiC-TiO₂ son películas que mantienen su actividad por su estabilidad química y pueden ser reutilizadas esperando que la producción de hidrógeno bajo los parámetros utilizados en este trabajo sean esperados dentro de un rango de 2414 a 2580 μmol H₂ g⁻¹.

De acuerdo a los resultados observados, las películas con la configuración de SiC-TiO₂ mostraron una mayor estabilidad química que las películas de TiO₂-SiC.

3.11 Generación de hidrógeno bajo luz UV empleando como fotocatalizadores los compuestos de SiC-TiO₂ en forma de polvos por molienda mecánica.

. En la figura 42, se muestran las curvas de producción de hidrógeno vía fotocatálisis después de 3 horas de reacción bajo luz UV, utilizando los materiales en polvo de SiC-TiO₂ como fotocatalizadores. Se puede observar que todas las muestras identificadas como M1 (80-20, 300 RPM), M2 (90-10, 300 RPM), M3 (80-20, 450 RPM) y M4 (90-10, 450 RPM), presentaron una mayor actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno que la mostrada por el SiC y el TiO₂ al utilizarse de manera individual. En este caso la máxima producción de hidrógeno fue de 5287 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ al utilizar la muestra M2, mientras que la menor cantidad obtenida fue de 2824 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, al emplear la muestra M4. Como puede apreciarse, estos resultados son muy superiores a los valores obtenidos del SiC y TiO₂ (2 y 25 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente). Con esto, nuevamente se corrobora el efecto sinérgico que presentan estos materiales al combinarse, donde el recubrimiento parcial y homogéneo del TiO₂ en la superficie del SiC, provoca un mejor aprovechamiento de la luz recibida.

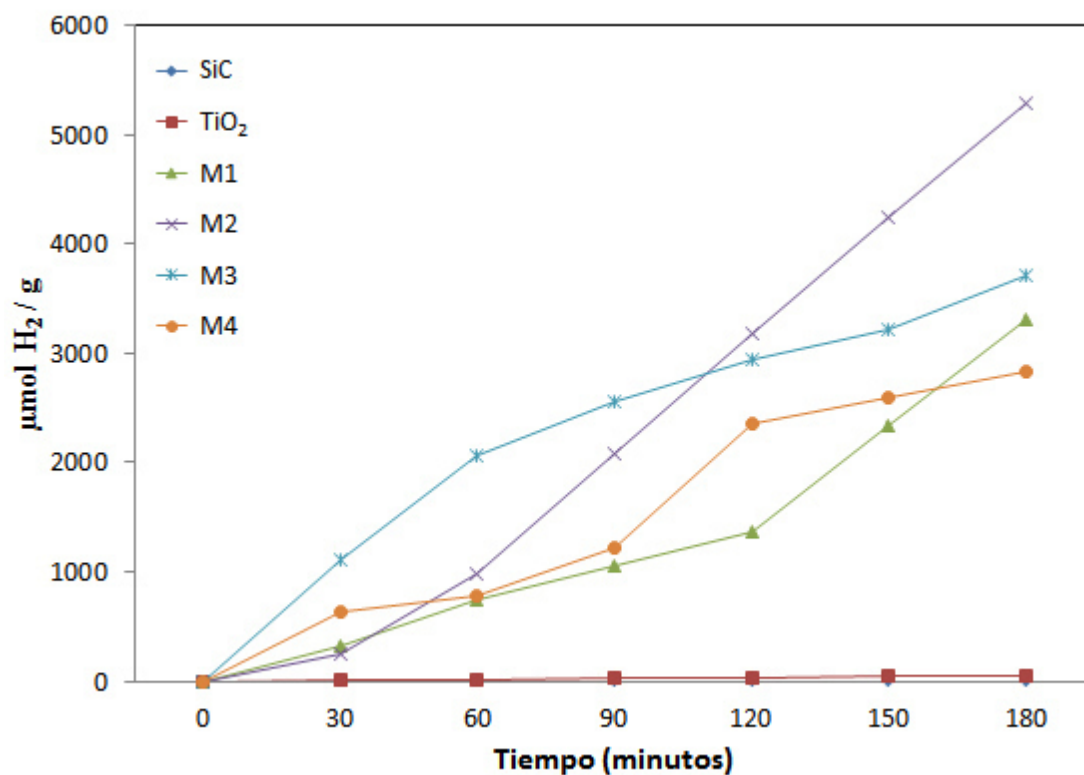


Figura 42. Producción fotocatalítica de hidrógeno por parte de los materiales en polvo SiC-TiO₂.

En la tabla 19, se presenta a manera de resumen las cantidades de hidrógeno producidas por los polvos de SiC-TiO₂ después de 3 horas de reacción y bajo luz UV.

Tabla 19. Producción de hidrógeno empleando los materiales en polvo de SiC-TiO₂ como fotocatalizadores.

Muestra	Material	Revoluciones (RPM)	Relación (%)	Producción de hidrógeno (μmol H ₂ g ⁻¹)
SiC	SiC	-	100	2
TiO ₂	TiO ₂	-	100	25
M 1	SiC-TiO ₂	300	80-20	3300
M 2	SiC-TiO ₂	300	90-10	5287
M 3	SiC-TiO ₂	450	80-20	3719
M 4	SiC-TiO ₂	450	90-10	2824

3.11.1 Generación de hidrógeno bajo luz UV empleando como fotocatalizadores los compuestos de TiO₂-SiC en forma de polvos por molienda mecánica.

Por otro lado, en la figura 43, se muestran los resultados de la producción de hidrógeno obtenidos al utilizar los materiales en polvo de configuración TiO₂-SiC como fotocatalizadores. En este caso, se aprecia que todas las muestras evaluadas presentaron una menor actividad que las muestras de SiC-TiO₂ mencionadas anteriormente. Esto se debe principalmente a la aglomeración del TiO₂ en la superficie de la partícula del SiC, evitando que el semiconductor de SiC tenga una función efectiva en la absorción de energía, reduciendo así la fotoexcitación de sus electrones de la banda de valencia a la

banda de conducción. De acuerdo a lo observado en la figura, la máxima cantidad de hidrógeno producido fue de $791 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, para la muestra identificada como M5 (80-20, 300 RPM). Mientras que las muestras M6 (90-10, 300 RPM), M7 (80-20, 450 RPM) y M8 (90-10, 450 RPM), mostraron una producción menor a los $700 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$, sin embargo estas siguen siendo muy superiores a la actividad mostrada por el SiC y el TiO_2 .

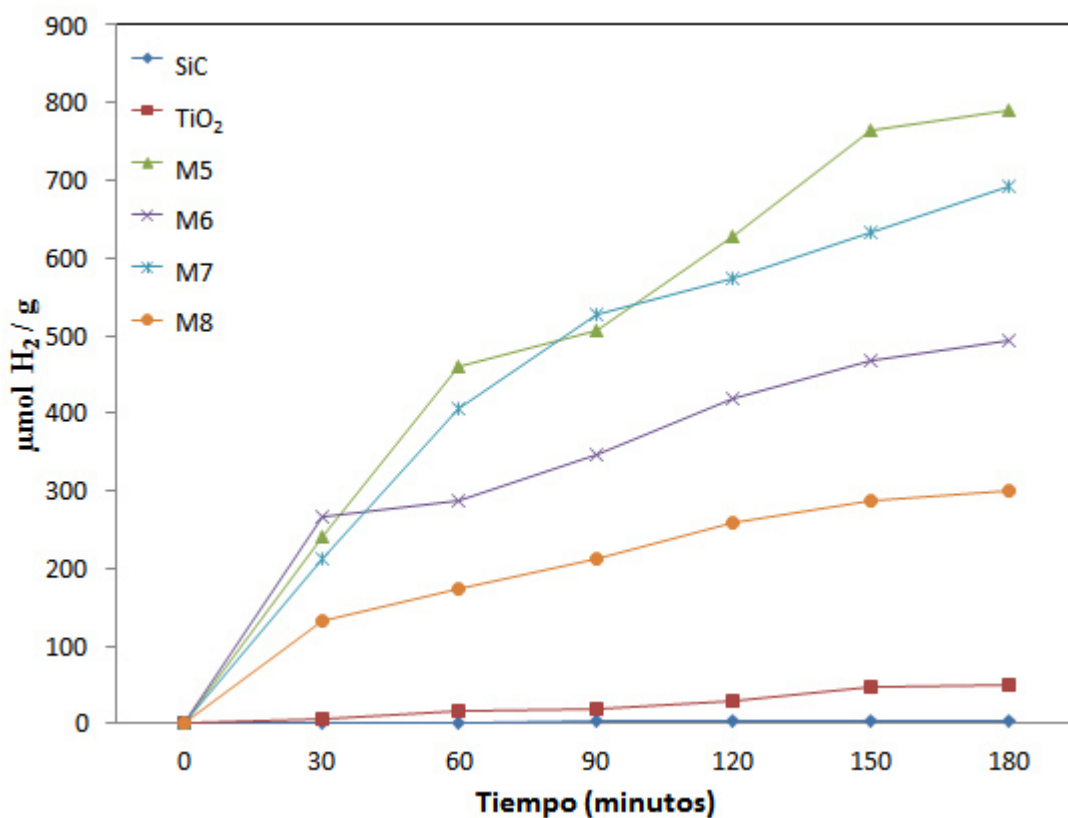


Figura 43. Gráfico representativo de la producción fotocatalítica de hidrógeno por parte de los materiales en polvo TiO_2 -SiC.

En la tabla 20, se muestran las cantidades de hidrógeno producido por la utilización de los materiales en polvo de configuración TiO₂-SiC, preparados por molienda mecánica.

Tabla 20. Producción de hidrógeno empleando los materiales en polvo de TiO₂-SiC como fotocatalizadores.

Muestra	Material	Revoluciones (RPM)	Relación (%)	Producción de hidrógeno ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$)
SiC	SiC	-	100	2
TiO ₂	TiO ₂	-	100	25
M 5	TiO ₂ -SiC	300	80-20	791
M 6	TiO ₂ -SiC	300	90-10	493
M 7	TiO ₂ -SiC	450	80-20	693
M 8	TiO ₂ -SiC	450	90-10	300

De acuerdo con los resultados anteriormente discutidos, queda de manifiesto que la combinación de los semiconductores SiC y TiO₂, presenta una sinergia favorable bajo luz UV para la producción de hidrógeno a partir del rompimiento de la molécula del agua vía fotocátalisis. Adicionalmente, se determinó que la configuración SiC-TiO₂, es la más efectiva para llevar este tipo de reacción, ya sea empleando el material en forma de polvo o depositado en forma de película.

3.12 Producción de hidrógeno vía fotoelectroquímica.

3.12.1 Generación de hidrógeno vía fotoelectroquímica por la utilización de películas de SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC bajo luz UV.

La producción de hidrógeno vía fotoelectroquímica fue determinada a partir de los datos de fotocorriente obtenidos al utilizar los materiales depositados en forma de película como electrodo de trabajo en una celda electroquímica. Para tal fin se propuso una ecuación que involucrara todos los parámetros utilizados durante la evaluación, la cual se muestra abajo:

$$H_2 = \frac{Q}{F n g h A} \quad (2)$$

Donde, los moles de hidrógeno dependen de la relación de la carga eléctrica obtenida (Q) entre la constante de Faraday (F) el área de contacto de la película con el medio (A), la cantidad de material depositado (g), el tiempo al que fue llevado a cabo la reacción (h), y la cantidad de electrones (n) que circulan por el sistema fotoelectroquímico.

De acuerdo con los resultados obtenidos (figura 44), se observa que existe una mejor producción de fotocorriente por parte de la película SiC-TiO₂ (80-20) generando una producción de 76000 $\mu\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, en

comparación a las películas de SiC y TiO₂, que obtuvieron valores de 1000 y 4000 $\mu\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Esto se debe a la sinergia que se presenta por el acoplamiento de ambos semiconductores, tal como fue observado en las pruebas fotocatalíticas. En este caso, la configuración de la película le proporciona un mejor aprovechamiento de la luz recibida, y la aplicación de un potencial eléctrico incrementa la actividad de la película de manera exponencial, es decir, que la actividad en un sistema electroquímico a diferencia del sistema fotocatalítico, está en función de la aplicación de un pequeño potencial conocido como “bias potential”.

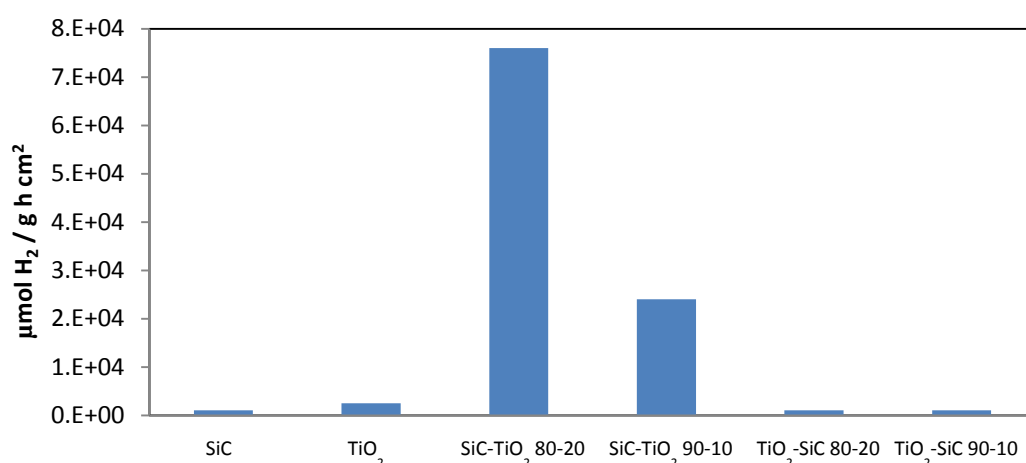


Figura 44. Producción de hidrógeno vía fotoelectroquímica utilizando las películas.

Por otro lado, al evaluar las películas de configuración TiO₂-SiC, se observa que la producción fotoelectroquímica de hidrógeno es menor a la obtenida por las películas de SiC-TiO₂ (3000 vs 76000 $\mu\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente). Esto es debido que al encontrarse la película de SiC en la

superficie, presenta una menor transmitancia de luz que la película del TiO_2 . Adicionalmente, el SiC al ser un semiconductor tipo p, genera una carga positiva al ser fotoexcitado, lo que evita que los protones puedan ser atraídos en gran cantidad a la superficie de la película, provocando con ello que la cantidad de hidrógeno producido sea baja o limitada.

3.12.2 Producción fotoelectroquímica de hidrógeno bajo luz UV mediante la utilización de los materiales SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC en forma de polvos.

Cada uno de los materiales preparados por molienda mecánica fueron utilizados como electrodos de trabajo en un sistema electroquímico y la cantidad de hidrógeno fue determinada por la ecuación 2, anteriormente mencionada. Se encontró que los materiales de configuración SiC- TiO_2 presentaron valores de 68000, 102000, 90000 y 55000 $\mu\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para las muestras M1 (80-20, 300 RPM), M2 (90-10, 300 RPM), M3 (80-20, 450 RPM) y M4 (90-10, 450 RPM), respectivamente. Ver figura 45. Asimismo, se puede apreciar en esta figura que los materiales de configuración TiO_2 -SiC en polvo, presentaron una menor cantidad de hidrógeno producida en comparación con los de la configuración SiC- TiO_2 (32000 vs 102000 $\mu\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente). Sin embargo, la combinación de ambos materiales en cualquiera de las dos configuraciones mencionadas, permite que se obtenga una mayor cantidad de hidrógeno que si los materiales se manejaran de manera individual (valores inferiores a 1000 $\mu\text{mol H}_2 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para ambos casos).

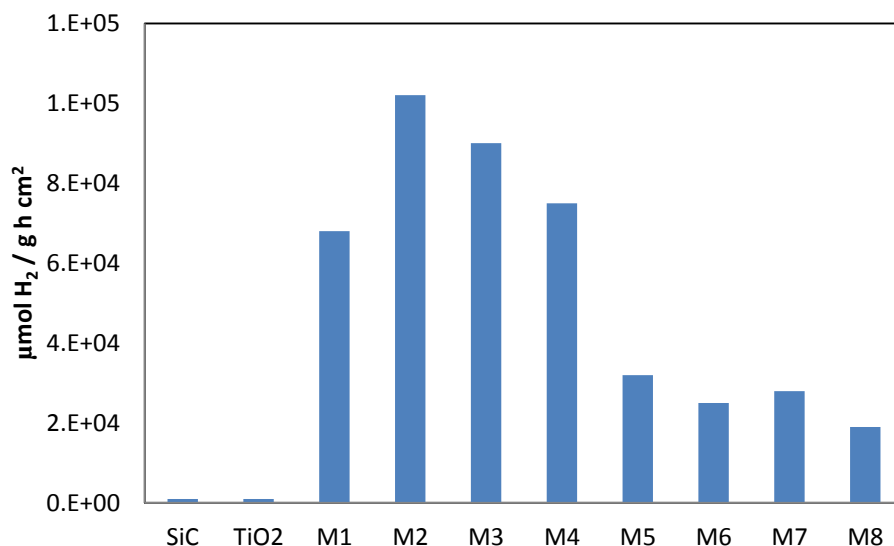


Figura 45. Producción de hidrógeno vía fotoelectroquímica por materiales en polvo: SiC, TiO₂, SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC.

Con base a los resultados analizados, se puede decir que nuevamente se presenta una sinergia al combinar los semiconductores SiC y TiO₂, ya sea empleando el material en forma de polvo o depositado en forma de película. Además, se corrobora que la configuración SiC-TiO₂ es la más efectiva para llevar a cabo la obtención de hidrógeno, a partir del rompimiento de la molécula del agua, ya que esta configuración es la que permite que se presente una mayor fotocorriente generada al ser irradiada por la luz UV.

3.13 Aportaciones para sistemas de energías renovables mediante el empleo de materiales cerámicos funcionalizados (SiC-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiC}$): producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica.

En la tabla 21, se concentran los resultados obtenidos de los materiales utilizados en polvo y en película para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica bajo luz UV. En ella se puede apreciar claramente que el SiC se funcionaliza por la adición del TiO_2 , estableciendo una relación sinérgica en su actividad para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica. En particular, se observa que la configuración SiC-TiO_2 es la más favorable para resaltar dicha sinergia, y que esta sinergia se encuentra presente tanto en películas como en los materiales en polvo.

Tabla 21. Concentrado de la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica, empleando los materiales en forma de polvo y películas.

Materiales	Semiconductores	Relación (%)	Producción de	Producción de hidrógeno
			hidrógeno Fotocatálisis ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$)	Fotoelectroquímica ($\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
Películas	SiC	100	2	1000
	TiO ₂	100	1266	4000
	SiC-TiO ₂	80-20	2419	76000
		90-10	467	26000
	TiO ₂ -SiC	80-20	230	2000
		90-10	926	3000
Polvos	SiC	100	2	1000
	TiO ₂	100	25	1000
	SiC-TiO ₂	80-20 300 RPM	3300	68000
		90-10 300 RPM	5287	102000
		80-20 450 RPM	3719	90000
		90-10 450 RPM	2824	75000
	TiO ₂ -SiC	80-20 300 RPM	791	32000
		90-10 300 RPM	493	25000
		80-20 450 RPM	693	28000
		90-10 450 RPM	300	19000

En el caso de la configuración SiC-TiO₂, la funcionalización del SiC por la incorporación del TiO₂, se debe principalmente a: 1) al acoplamiento de bandas eléctricas en los materiales tanto en película como en polvo, lo que permite un mejor aprovechamiento de la energía recibida, debido a que los electrones y huecos pueden moverse de un semiconductor a otro, evitando la recombinación de las cargas eléctricas. 2) a la transmitancia que presentan el SiC y el TiO₂, que contribuye en gran medida a la actividad mostrada por cada uno de los materiales en los procesos fotoinducidos. En el caso de la configuración SiC-TiO₂, donde el TiO₂ está en la superficie, se tiene una mayor facilidad para permitir el paso de la luz ultravioleta, provocando la activación de ambos materiales.

Por otro lado, en el caso de la configuración TiO₂-SiC, la funcionalización del SiC también se presenta, pero es menos efectiva que en la configuración anterior. La actividad que presentan estos compuestos es debido a: 1) las propiedades ópticas de la película de SiC, que no permiten la activación directa de la película del TiO₂, por la mayor absorbancia y menor porcentaje de transmitancia que posee el SiC. 2) la parcial foto-oxidación de la película de SiC, al estar en contacto directo con el agua durante los procesos fotoinducidos. 3) la aglomeración del TiO₂ sobre la superficie del SiC en forma de polvo, que provoca una mayor recombinación del par hueco-electrón debido a que el SiC no está siendo totalmente fotoexcitado.

Es importante mencionar, que en el caso de los sistemas fotoelectroquímicos, la aplicación de un voltaje mínimo (bias potential), fue requerido para lograr la activación del material, el cual fue utilizado como electrodo de trabajo, que en conjunto con un contraelectrodo de platino, generaron una cantidad significativa de fotocorriente por la irradiación de luz UV.

En la tabla 22, se muestran los mejores resultados obtenidos para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica, donde se utilizaron los materiales en forma de película y en polvo, con la configuración SiC-TiO₂. Asimismo, se muestra la cantidad de hidrógeno obtenida por otros autores, utilizando la misma configuración, los cuales reportan valores menores a los obtenidos en este trabajo.

Tabla 22. Tabla comparativa de la producción de hidrógeno por materiales en polvo y película con lo obtenido de otros autores.

Material	Preparación	Medio de reacción	Luz UV	Hidrógeno producido	Tipo de proceso
SiC-TiO ₂ impregnado con IrO ₂ -NiO como co-catalizador [31]	Polvo	Etanol y agua (1:5)	400 W Xe	500 μmol H₂	Fotocatalítico
SiC-TiO ₂ inmovilizado con Ácido acético y Quitosan [71].	Polvo	Agua pura	400 W Hg	500 μmol H₂	Fotocatalítico
**SiC-TiO ₂	Películas Sputtering	Agua pura	0.2 μW 254 nm UV	2400 μmol H₂ g⁻¹	Fotocatalítico
**SiC-TiO ₂	Películas Sputtering	Agua + Na ₂ SO ₄ (0.5 M)	0.2 μW 254 nm UV	76000 μmol H₂ g⁻¹ h⁻¹ cm⁻²	Fotoelectroquímico
**SiC-TiO ₂	Polvos molienda mecánica	Agua pura	0.2 μW 254 nm UV	5200 μmol H₂ g⁻¹	Fotocatalítico
**SiC-TiO ₂	Polvos molienda mecánica	Agua + Na ₂ SO ₄ (0.5 M)	0.2 μW 254 nm UV	102000 μmol H₂ g⁻¹ h⁻¹ cm⁻²	Fotoelectroquímico

** Este trabajo.

4 CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron los materiales de configuración SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC en forma de películas depositadas con diferente relación de peso, por la técnica de Sputtering, sobre un substrato vítreo no conductor y sobre un substrato conductor (vidrio ITO), cuya presencia fue detectada mediante difracción de rayos X y análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X.
2. Se logró controlar la tasa de depósito y crecimiento de las películas depositadas bajo las condiciones experimentales optimizadas que fueron utilizando una potencia de 300 W, un flujo de argón de 10 sccm y a temperatura ambiente. En este caso, la tasa de depósito y crecimiento de las películas fue de 4 mg/h y 0.25 nm/s, respectivamente, para el SiC y de 1.5 mg/h y 0.18 nm/s, respectivamente, para el TiO₂.
3. Se encontró que el espesor de las películas depositadas de SiC y TiO₂, por Sputtering, fue muy similar al espesor pronosticado teóricamente, lo cual fue corroborado mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.
4. Se determinó que las películas de configuración SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, presentaron valores de E_g (aprox. 3.2 eV), que permitieron inferir que la mejor actividad de estos materiales se presenta bajo luz UV.

5. Se construyó el diagrama de la estructura de bandas para las películas de SiC y TiO_2 , encontrando que la banda de conducción o PBP para el SiC es de -1.0 eV y la del TiO_2 es de -0.5 eV. Mientras que los valores de las bandas de valencia fueron de 2.2 y 2.8 eV, para el SiC y el TiO_2 , respectivamente. El acoplamiento entre ambos materiales beneficiará la transferencia de electrones entre ellos, provocando una sinergia que favorecerá la producción de hidrógeno tanto en el sistema fotocatalítico como fotoelectroquímico.
6. Se logró llevar a cabo la preparación de los materiales de configuración SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC en forma de polvos, mediante la técnica de molienda mecánica., bajo diferentes condiciones de molienda y proporciones en peso. Estos fueron detectados mediante difracción de rayos X.
7. Se observó por microscopía electrónica que las partículas de TiO_2 , recubren parcialmente al SiC cuando se tiene la configuración de SiC- TiO_2 y se aglomeran sobre la superficie del SiC, cuando se encuentra en la configuración TiO_2 -SiC, debido a la gran cantidad del TiO_2 y la atracción física entre sus partículas.
8. Se determinó que los materiales en polvo con la configuración SiC- TiO_2 y TiO_2 -SiC, presentaron valores de E_g (aprox. 3.1 eV), que indican que estos materiales son activos bajo luz UV.

9. Se determinó el diagrama de la estructura de bandas para los materiales en forma de polvo de SiC y TiO₂, el cual es muy similar al diagrama obtenido para los materiales en forma de película, por lo que se infirió, que su comportamiento fotocatalítico y fotoelectroquímico sería muy similar al de las películas.
10. Se encontró que los materiales de configuración SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, en forma de polvo y película, fueron capaces de llevar a cabo la reducción parcial del p-Nitrofenol a p-Aminofenol bajo la irradiación de luz UV (aprox. 44%). Sin embargo, la detección del p-Aminofenol por la técnica de UV-Vis no fue posible debido a su enmascaramiento por la presencia del p-Nitrofenol. No obstante, por la técnica de infrarrojo si fue posible su determinación. Estos resultados permitieron asumir que los materiales preparados podrían ser capaces de producir hidrógeno a partir del rompimiento de la molécula de agua, cuya reacción requiere menor energía para llevarse a cabo.
11. Se estableció que los materiales de configuración SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC en forma de polvo y película mostraron una importante actividad en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica bajo luz UV; encontrando que el SiC se funcionaliza por la adición del TiO₂, y estableciendo una relación sinérgica en su actividad, logrando alcanzar valores para las películas de 2419 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ por fotocátalisis y de 76000 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ por fotoelectroquímica, para el SiC-TiO₂ (80-20), y de 230 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ vía fotocátalisis y de 2000 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

vía fotoelectroquímica para el $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ (80-20). Mientras que en el caso de los materiales en polvo se obtuvieron valores de $3300 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ por fotocátalisis y de $68000 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ por fotoelectroquímica, para el SiC-TiO_2 (80-20), y de $791 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ vía fotocátalisis y de $32000 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ vía fotoelectroquímica para el $\text{TiO}_2\text{-SiC}$ (80-20). En particular, se concluye que la configuración SiC-TiO_2 es la más favorable para resaltar dicha sinergia, y que ésta se encuentra presente tanto en películas como en los materiales en polvo.

12. Se determinó que en el caso de la configuración SiC-TiO_2 , la funcionalización del SiC por la incorporación del TiO_2 , se debe principalmente a: 1) al acoplamiento de bandas eléctricas en los materiales tanto en película como en polvo, lo que permite un mejor aprovechamiento de la energía recibida, debido a que los electrones y huecos pueden moverse de un semiconductor a otro, evitando la recombinación de las cargas eléctricas. 2) a la transmitancia que presentan el SiC y el TiO_2 , que contribuye en gran medida a la actividad mostrada por cada uno de los materiales en los procesos fotoinducidos.

13. Se determinó que en el caso de la configuración $\text{TiO}_2\text{-SiC}$, la funcionalización del SiC también se presenta, pero es menos efectiva que en la configuración SiC-TiO_2 . La actividad que presentan estos compuestos es debido a: 1) las propiedades ópticas de la película de SiC, que no permiten la activación directa de la película del TiO_2 , por la

mayor absorbancia y menor porcentaje de transmitancia que posee el SiC. 2) la parcial foto-oxidación de la película de SiC, al estar en contacto directo con el agua durante los procesos fotoinducidos. 3) la aglomeración del TiO_2 sobre la superficie del SiC en forma de polvo, que provoca una mayor recombinación del par hueco-electrón debido a que el SiC no está siendo totalmente fotoexcitado.

5 RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda que exista un control de pH en las pruebas fotocatalíticas para la reducción del p-Nitrofenol a p-Aminofenol, para así detectar la presencia del p-Aminofenol y evitar la reversión del p-Fenolato a p-Nitrofenol.
- ✓ Se recomienda que las pruebas fotocatalíticas para la reducción de p-Nitrofenol a p-Aminofenol sean llevadas a cabo en un reactor anaeróbico, donde la solución sea purgada de oxígeno mediante el burbujeo de gas nitrógeno.
- ✓ Se recomienda que se realice un estudio de la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica, utilizando depósitos de películas con la configuración SiC-TiO₂ y TiO₂-SiC, donde las relaciones sean distribuidas por tamaño o espesor de la película.
- ✓ De igual manera, se recomienda cambiar la fuente de energía UV por la de un simulador solar, debido a que las películas de SiC, también pueden absorber luz visible.

6 REFERENCIAS

- [1] Nathan S. Lewis, "Basic Research needs for solar energy utilization," *California Institute of Technology*. 2005.
- [2] F. E. Trainer, "Can renewable energy sources sustain affluent society?," *Energy Policy*, vol. 23, no. 12, pp. 1009–1026, 1995.
- [3] H. Li, S. Guo, L. Cui, J. Yan, J. Liu, and B. Wang, "Review of renewable energy industry in Beijing: Development status, obstacles and proposals," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 43, pp. 711–725, Mar. 2015.
- [4] M. Premalatha, T. Abbasi, and S. a. Abbasi, "Wind energy: Increasing deployment, rising environmental concerns," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 270–288, Mar. 2014.
- [5] K. Bozbas, "Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 2, pp. 542–552, Feb. 2008.
- [6] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, Jan. 2009.
- [7] G. Krajacic, "Hydrogen as an energy vector in the islands' energy supply," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1091–1103, Feb. 2008.
- [8] Z. Ilsen, "Catalytic Processes for Clean Hydrogen Production," vol. 31, pp. 531–550, 2007.
- [9] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–78, Jan. 2009.
- [10] H. Kato and A. Kudo, "New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂," no. October, 1998.
- [11] A. Kudo, H. Kato, and I. Tsuji, "Strategies for the Development of Visible-light-driven Photocatalysts for Water Splitting," *Chem. Lett.*, vol. 33, no. 12, pp. 1534–1539, 2004.
- [12] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Hørch, and I. Chorkendorff, "Identification of active edge sites for electrochemical H₂

evolution from MoS₂ nanocatalysts,” *Science*, vol. 317, no. 5834, pp. 100–2, Jul. 2007.

- [13] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, and C. C. Sorrell, “Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy . Materials-related aspects,” vol. 27, no. 2002, pp. 991–1022, 2002.
- [14] U. P. Morales, E. V. López, and C. O. Otálora, “BASIC ASPECTS IN THE INTERPRETATION OF THE DIAGRAMS OF ELECTOCHEMICAL IMPEDANCE,” pp. 13–19, 2010.
- [15] K. Lee, R. Hahn, and P. Schmuki, “Photocatalytic H₂ production on self-decorated Au nanoparticles/TiO₂ nanotubes under visible light,” *Electrochem. commun.*, vol. 43, pp. 105–108, Jun. 2014.
- [16] K. M. Gr, *Photoelectro - chemical Hydrogen Production*, First Edit. Springer, 2012.
- [17] R. S. Pessoa, M. A. Fraga, L. V Santos, M. Massi, and H. S. Maciel, “Materials Science in Semiconductor Processing Nanostructured thin films based on TiO₂ and / or SiC for use in photoelectrochemical cells : A review of the material characteristics , synthesis and recent applications,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 29, pp. 56–68, 2015.
- [18] A. Faheem, M. Mehmood, S. K. Durrani, M. L. Ali, and N. A. Rahim, “Materials Science in Semiconductor Processing Structural and optoelectronic properties of nanostructured TiO₂ thin films with annealing,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 29, pp. 161–169, 2015.
- [19] “Fundamentals of Photocatalytic Water Splitting by Visible Light,” *Fac. Schelkindgie Technol.*, no. March, 2004.
- [20] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, Apr. 2007.
- [21] F. E. Osterloh, “Reviews Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water,” vol. 0, pp. 35–54, 2008.
- [22] S. J. Schyten, “ACTIVITY AND IN-SITU XAS STUDIES OF PROMOTED COPPER AND ZINC OXIDE CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION BY METHANOL PARTIAL OXIDATION,” 2008.
- [23] J. F. Da Costa-Serra, R. Guil-López, and A. Chica, “Co/ZnO and Ni/ZnO catalysts for hydrogen production by bioethanol steam reforming.

Influence of ZnO support morphology on the catalytic properties of Co and Ni active phases,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 13, pp. 6709–6716, Jul. 2010.

- [24] E. Camps and S. Romero, “Redalyc.Caracterización de bicapas TiO₂/SnO₂ depositadas por ablación láser para fotocátalisis,” *Superf. y vacío*, vol. 20, pp. 26–30, 2007.
- [25] D. Canfield and K. W. Frese, “Reduction of Carbon Dioxide to Methanol on n- and p-GaAs and p-InP. Effect of Crystal Face, Electrolyte and Current Density,” pp. 1772–1773, 1983.
- [26] H. a. Foster, D. W. Sheel, P. Sheel, P. Evans, S. Varghese, N. Rutschke, and H. M. Yates, “Antimicrobial activity of titania/silver and titania/copper films prepared by CVD,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 283–289, Dec. 2010.
- [27] Y. Zhang, Y. Xu, T. Li, and Y. Wang, “Preparation of ternary Cr₂O₃–SiC–TiO₂ composites for the photocatalytic production of hydrogen,” *Particuology*, vol. 10, no. 1, pp. 46–50, Feb. 2012.
- [28] I. Juárez-Ramírez, E. Moctezuma, L. M. Torres-Martínez, and C. Gómez-Solís, “Short time deposition of TiO₂ nanoparticles on SiC as photocatalysts for the degradation of organic dyes,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 39, no. 4, pp. 1523–1531, Jun. 2012.
- [29] H. Yamashita, Y. Nishida, S. Yuan, K. Mori, M. Narisawa, Y. Matsumura, T. Ohmichi, and I. Katayama, “Design of TiO₂-SiC photocatalyst using TiC-SiC nano-particles for degradation of 2-propanol diluted in water,” *Catal. Today*, vol. 120, no. 2, pp. 163–167, Feb. 2007.
- [30] D. Hao, Z. Yang, C. Jiang, and J. Zhang, “Synergistic photocatalytic effect of TiO₂ coatings and p-type semiconductive SiC foam supports for degradation of organic contaminant,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 196–202, Jan. 2014.
- [31] Y. Li, Z. Yu, J. Meng, and Y. Li, “Enhancing the activity of a SiC–TiO₂ composite catalyst for photo-stimulated catalytic water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 10, pp. 3898–3904, Apr. 2013.
- [32] T. H. Kim, C. Gómez-Solís, E. Moctezuma, and S. W. Lee, “Sonochemical synthesis of Fe–TiO₂–SiC composite for degradation of rhodamine B under solar simulator,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 40, no. 4, pp. 1595–1605, Jan. 2013.

- [33] J. C. B. Juárez-Ramírez I. , L. M. Torres-Martínez, C. Gómez-Solís, "Photoelectrical hydrogen production using SiC-TiO₂-Sm as electrode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, pp. 287–293, 2015.
- [34] R. S. Pessoa, M. a. Fraga, L. V. Santos, M. Massi, and H. S. Maciel, "Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: A review of the material characteristics, synthesis and recent applications," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, pp. 1–13, Jun. 2014.
- [35] C. Gómez-Solís, I. Juárez-Ramírez, E. Moctezuma, and L. M. Torres-Martínez, "Photodegradation of indigo carmine and methylene blue dyes in aqueous solution by SiC-TiO₂ catalysts prepared by sol-gel.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 217–218, pp. 194–199, May 2012.
- [36] A. N. Kouamé, R. Masson, D. Robert, N. Keller, and V. Keller, "β-SiC foams as a promising structured photocatalytic support for water and air detoxification," *Catal. Today*, vol. 209, pp. 13–20, Jun. 2013.
- [37] Z. Ji-cheng and Z. Xu-qiang, "Structure and electronic properties of SiC thin-films deposited by RF magnetron sputtering," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 17, pp. 373–377, 2007.
- [38] M. A. Gondal, M. A. Ali, M. A. Dastageer, and X. Chang, "CO₂ Conversion into Methanol Using Granular Silicon Carbide (α6H-SiC): A Comparative Evaluation of 355 nm Laser and Xenon Mercury Broad Band Radiation Sources," *Catal. Letters*, vol. 143, no. 1, pp. 108–117, Oct. 2012.
- [39] N. Andoh, H. Nagayoshi, T. Kanbashi, and K. Kamisako, "Characterization of high-quality α-SiC : H films prepared by hydrogen-radical CVD method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 49, no. 1–4, pp. 89–94, Dec. 1997.
- [40] J.-Y. Hao, Y.-Y. Wang, X.-L. Tong, G.-Q. Jin, and X.-Y. Guo, "Photocatalytic hydrogen production over modified SiC nanowires under visible light irradiation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 20, pp. 15038–15044, Oct. 2012.
- [41] J. Akikusa and S. U. M. Khan, "Photoelectrolysis of water to hydrogen in p-SiC = Pt and p-SiC =," vol. 27, pp. 863–870, 2002.
- [42] C. Ma, W. Dong, L. Fang, F. Zheng, M. Shen, and Z. Wang, "Synthesis of TiO₂/Pt/TiO₂ multilayer films via radio frequency magnetron sputtering and their enhanced photocatalytic activity," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 17, pp. 5727–5732, Jun. 2012.

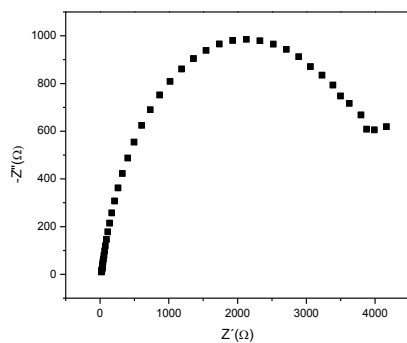
- [43] M. Tahir and N. S. Amin, "Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels," *Energy Convers. Manag.*, vol. 76, pp. 194–214, Dec. 2013.
- [44] S. Danwittayakul and J. Dutta, "Zinc oxide nanorods based catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5518–5526, Apr. 2012.
- [45] I. Acevedo-peña, prospero, González and G. Vázquez, "Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ sobre ITO," *Quim. Nov.*, vol. 34, no. 3, pp. 390–396, 2011.
- [46] M. Mohammadi, S. Hesarak, and M. Hafezi-Ardakani, "Investigation of biocompatible nanosized materials for development of strong calcium phosphate bone cement: Comparison of nano-titania, nano-silicon carbide and amorphous nano-silica," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8377–8387, Jul. 2014.
- [47] J. Miguel and S. Barricarte, "DEPOSICIÓN DE CAPAS CONSTITUYENTES DE ESTRUCTURAS MULTICAPA CON FUNCIONES CONTROLABLES ELÉCTRICAMENTE," UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA, 2006.
- [48] S. Vyas, R. Tiwary, K. Shubham, and P. Chakrabarti, "Superlattices and Microstructures Study the target effect on the structural , surface and optical properties of TiO₂ thin film fabricated by RF sputtering method," *SUPERLATTICES Microstruct.*, vol. 80, pp. 215–221, 2015.
- [49] A. López, D. Acosta, A. I. Martínez, and J. Santiago, "Nanostructured low crystallized titanium dioxide thin films with good photocatalytic activity," *Powder Technol.*, vol. 202, no. 1–3, pp. 111–117, Aug. 2010.
- [50] Y.-Y. Wang, K. Kusumoto, and C.-J. Li, "XPS Analysis of SiC Films Prepared by Radio Frequency Plasma Sputtering," *Phys. Procedia*, vol. 32, pp. 95–102, Jan. 2012.
- [51] H. Tang, S. Tan, Z. Huang, S. Dong, and D. Jiang, "Surface morphology of α -SiC coatings deposited by RF magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 197, no. 2–3, pp. 161–167, Jul. 2005.
- [52] P. Lv, L. Lin, W. Zheng, M. Zheng, and F. Lai, "Photosensitivity of ZnO/Cu₂O thin film heterojunction," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 124, no. 17, pp. 2654–2657, Sep. 2013.

- [53] A. I. Martínez, D. R. Acosta, and A. López, "Effect of deposition methods on the properties of photocatalytic TiO₂ thin films prepared by spray pyrolysis and magnetron sputtering," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 22, pp. S2335–S2344, Jun. 2004.
- [54] Y.-Y. Wang, K. Kusumoto, and C.-J. Li, "XPS Analysis of SiC Films Prepared by Radio Frequency Plasma Sputtering," *Phys. Procedia*, vol. 32, pp. 95–102, Jan. 2012.
- [55] C. Zhang, M. Shao, F. Ning, S. Xu, Z. Li, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, "Au nanoparticles sensitized ZnO nanorod@nanoplatelet core–shell arrays for enhanced photoelectrochemical water splitting," *Nano Energy*, vol. 12, pp. 231–239, Mar. 2015.
- [56] Y. Hu, X. Yan, Y. Gu, X. Chen, Z. Bai, Z. Kang, F. Long, and Y. Zhang, "Large-scale patterned ZnO nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 339, pp. 122–127, Jun. 2015.
- [57] R. Ma, Y. Kim, D. Amaranatha Reddy, and T. K. Kim, "Synthesis of CeO₂/Pd nanocomposites by pulsed laser ablation in Liquids for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol," *Ceram. Int.*, Jun. 2015.
- [58] O. Paper, "Journal of Sol-Gel Science and Technology TiO₂ xerogels prepared by sol-gel method modified with ethylenediamine are photoactive for the 4 nitrophenol photoreduction."
- [59] P. Jiang, J. Zhou, A. Zhang, and Y. Zhong, "Electrochemical degradation of p-nitrophenol with different processes," *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 500–506, Jan. 2010.
- [60] A. Hernández-Gordillo, A. G. Romero, F. Tzompantzi, S. Oros-Ruiz, and R. Gómez, "Visible light photocatalytic reduction of 4-Nitrophenol using CdS in the presence of Na₂SO₃," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 257, pp. 44–49, Apr. 2013.
- [61] A. Hernández-Gordillo, A. G. Romero, F. Tzompantzi, and R. Gómez, "Kinetic study of the 4-Nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 507–513, Jan. 2014.
- [62] A. Hernández-Gordillo, M. Arroyo, R. Zanella, and V. Rodríguez-González, "Photoconversion of 4-nitrophenol in the presence of hydrazine with AgNPs-TiO₂ nanoparticles prepared by the sol-gel method.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, pp. 84–91, Mar. 2014.

- [63] C. Wang, Q. Hu, J. Huang, C. Zhu, Z. Deng, H. Shi, L. Wu, Z. Liu, and Y. Cao, "Enhanced hydrogen production by water splitting using Cu-doped TiO₂ film with preferred (001) orientation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 292, pp. 161–164, Feb. 2014.
- [64] W.-S. Chen, F.-W. Chang, L. S. Roselin, and T.-C. Ou, "Production of Hydrogen by Partial Oxidation of Methanol Over ZnO-Promoted Copper Catalysts Supported on Rice Husk Ash," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 4, no. 1, pp. 68–77, Jan. 2012.
- [65] Y. Liu, H. Yu, H. Wang, S. Chen, and X. Quan, "Efficient H₂ production over Au/graphene/TiO₂ induced by surface plasmon resonance of Au and band-gap excitation of TiO₂," *Mater. Res. Bull.*, vol. 59, pp. 111–116, Nov. 2014.
- [66] V. Keller and F. Garin, "Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase," *Catal. Commun.*, vol. 4, no. 8, pp. 377–383, Aug. 2003.
- [67] M. Wang, J. Chen, X. Liao, and Z. Liu, "ScienceDirect Highly efficient photocatalytic hydrogen production of platinum nanoparticle-decorated SiC nanowires under simulated sunlight irradiation," vol. 9, pp. 3–9, 2014.
- [68] H. Noh, S. Oh, and S. Soon, "Applied Surface Science Preparation of anatase TiO₂ thin film by low temperature annealing as an electron transport layer in inverted polymer solar cells," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 333, pp. 157–162, 2015.
- [69] W. Zhao, W. Fu, J. Chen, H. Li, H. Bala, X. Wang, G. Sun, J. Cao, and Z. Zhang, "Preparation of TiO₂-based nanotubes / nanoparticles composite thin film electrodes for their electron transport properties," *Thin Solid Films*, vol. 577, pp. 49–55, 2015.
- [70] Q.-B. Ma, B. Kaiser, and W. Jaegermann, "Novel photoelectrochemical behaviors of p-SiC films on Si for solar water splitting," *J. Power Sources*, vol. 253, pp. 41–47, May 2014.
- [71] C.-R. Isaias Juarez-Ramirez; Christian Gómez Solís ; Leticia M Torres-Martínez; Sunjin Kim; Amir Abidov; Ivan E., "TiO₂ immobilization onto SiC particles using different dispersants and its catalytic activity on photoinduced processes," *Mater. Res. Bull.*, 2015.

7 APENDICE A

a)



b)

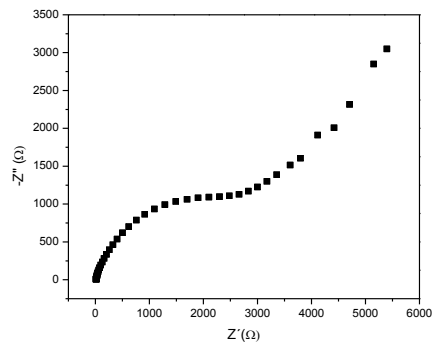
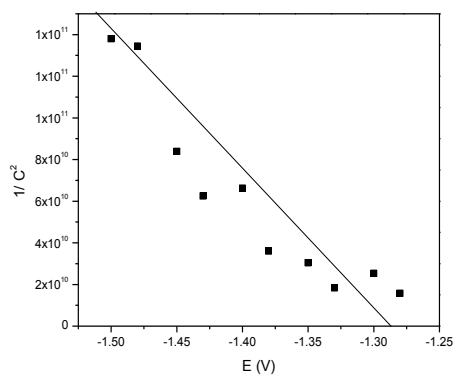


Figura 1. Diagramas de Nyquist. Películas de (a) SiC y (b) TiO_2 .

a)



b)

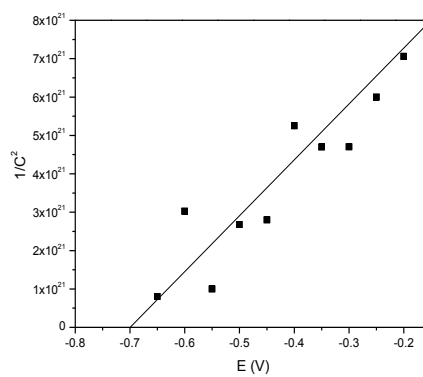
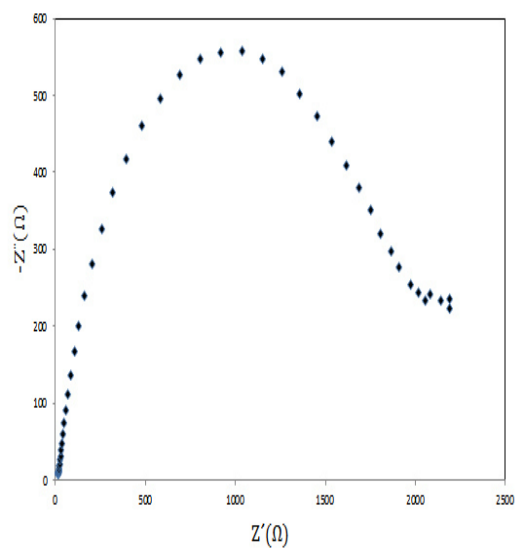


Figura 2. Diagramas de Mott-Schottky. Películas de (a) SiC y (b) TiO_2 .

a)



b)

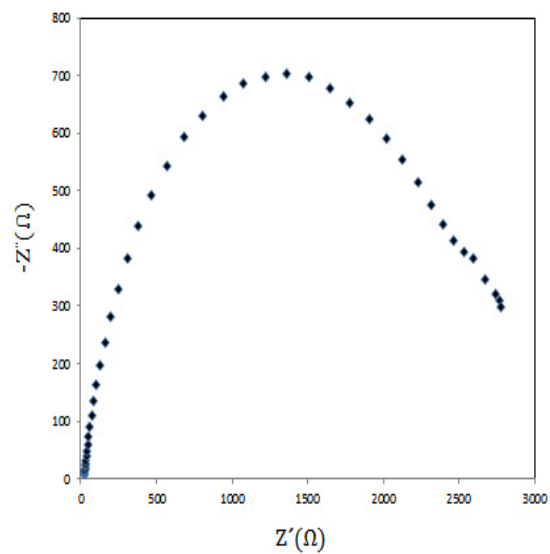
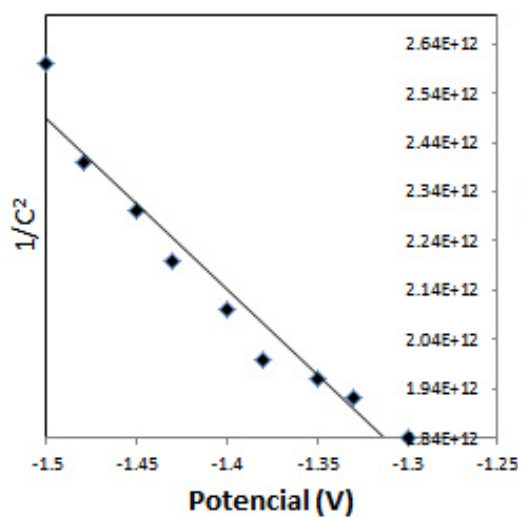


Figura 3. Diagramas de Nyquist de materiales en polvo. (a) SiC y (b) TiO₂

a)



b)

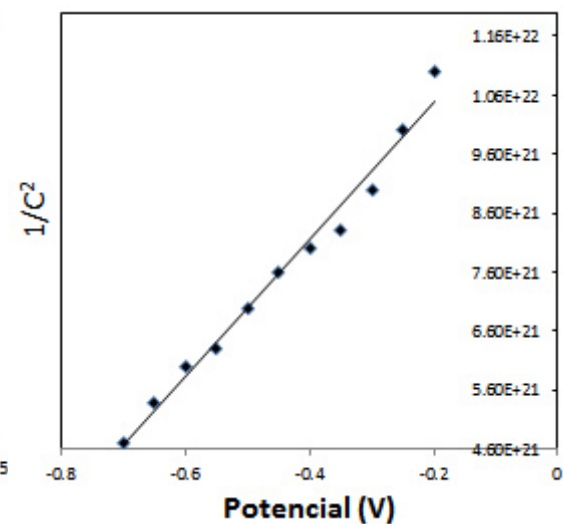


Figura 4. Diagramas de Mott-Schottky de materiales en polvo. (a) SiC y (b) TiO₂

8 APENDICE B

SIC-TIO2 PELICULA 80-20								
Tiempo (min)	p-Fenolato		p-Nitrofenol		p-Aminofenol		Relación Nitrofenol-Fenolato	Diferencia
	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)		
0	400	1.6103	315	0.2426	300	0.1789	1.8329	0
30	400	1.5288	315	0.3086	300	0.2396	1.8374	0.0155
60	400	0.5423	315	0.8194	300	0.6665	1.3619	0.491
90	400	0.218	315	0.9438	300	0.7736	1.1638	0.6891
120	400	0.1859	315	0.9409	300	0.7891	1.1268	0.7261
150	400	0.1415	315	0.933	300	0.8134	1.0745	0.7784
180	400	0.1219	315	0.9241	300	0.8238	1.046	0.8069

SIC-TIO2 80-20 POLVO								
Tiempo (min)	p-Fenolato		p-Nitrofenol		p-Aminofenol		Relación Nitrofenol-Fenolato	Diferencia
	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)		
0	400	1.6018	315	0.1805	300	0	1.7823	0
30	400	1.4375	315	0.1883	300	0.1356	1.6438	0.1365
60	400	1.4389	315	0.1932	300	0.1407	1.6321	0.1502
90	400	1.3918	315	0.2193	300	0.1626	1.6111	0.1712
120	400	1.3889	315	0.2248	300	0.1646	1.6137	0.1686
150	400	1.2874	315	0.2552	300	0.1943	1.3426	0.2397
180	400	1.1927	315	0.2966	300	0.2288	1.4893	0.293

TIO2-SIC PELICULA 90-10								
Tiempo (min)	p-Fenolato		p-Nitrofenol		p-Aminofenol		Relación Nitrofenol-Fenolato	Diferencia
	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)		
0	400	1.6906	315	0.1747	300	0	1.8653	0
30	400	1.6448	315	0.2061	300	0.1312	1.8309	0.0144
60	400	1.6048	315	0.2119	300	0.1343	1.8167	0.0486
90	400	1.5458	315	0.2417	300	0.1807	1.7875	0.0778
120	400	1.4448	315	0.3182	300	0.2457	1.763	0.1023
150	400	0.7621	315	0.6687	300	0.3406	1.4308	0.4343
180	400	0.759	315	0.6727	300	0.5517	1.4317	0.4336

TIO2-SIC 90-10 EN POLVO								
Tiempo (min)	p-Fenolato		p-Nitrofenol		p-Aminofenol		Relación Nitrofenol-Fenolato	Diferencia
	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)	Absorbancia (u.a.)		
0	400	1.5635	316	0.1702	300	0.1184	1.7337	0
30	400	1.5102	315	0.1942	300	0.1603	1.7044	0.0293
60	400	1.4675	315	0.2152	300	0.2001	1.6827	0.051
90	400	1.3864	315	0.2587	300	0.2187	1.6451	0.0886
120	400	1.3307	315	0.2837	300	0.2393	1.6144	0.1193
150	400	1.3009	315	0.3082	300	0.254	1.6091	0.1246

Figura 1. Determinación de la presencia de Aminofenol para los materiales en forma de polvos y películas